

---

# **Bachelorarbeit**

---

Herr  
**David Haldan**

**Untersuchung laserbasierter  
Prozesse zur Kantenisolation  
von Solarwafern**

Mittweida, 2012



## **Bachelorarbeit**

---

# **Untersuchung laserbasierter Prozesse zur Kantenisolation von Solarwafern**

Autor:

**Herr David Haldan**

Studiengang:

**Physikalische Technik**

Seminargruppe:

**Pt09wL-B**

Erstprüfer:

**Prof. Dr.-Ing. h. c. Horst Exner**

Zweitprüfer:

**Dr. rer. nat. Ines Dani**

Einreichung:

**Mittweida, 15.10.2012**

Verteidigung/Bewertung:

**Mittweida, 2012**





## **Bibliografische Beschreibung:**

Haldan, David:

Kantenisolation von monokristallinen Solarwafern auf Basis von thermisch angeregten Ätzpasten mittels CO<sub>2</sub>-Laser – 2012

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Mathematik/ Naturwissenschaft/ Informatik, Bachelorarbeit, 2012

## **Referat:**

Der vorliegende Bericht befasst sich mit den Grundlagen einer neuen Möglichkeit der Kantenisolation, einem wichtigen Schritt in der Herstellung von Solarzellen. Dabei sollen dünne Spuren, bestehend aus einer Ätzpaste, mit Hilfe eines Dispenser auf Solarwafer aufgetragen und mittels Laser aktiviert werden. Hauptziel ist es die Optimierung der Laserparameter für die Kantenisolation von Solarwafern. Des Weiteren sollen die Auswirkungen dieser Methode auf die Solarzellenparameter überprüft werden sowie die Möglichkeit des Abtrages der Reaktionsprodukte mittels CO<sub>2</sub>-Laser ohne den Solarwafer dabei zu beschädigen.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung & Motivation .....	1
2	Stand der Technik .....	2
2.1	Herstellung von Solarzellen .....	2
2.2	Kantenisolation.....	3
2.3	Ätzmechanismen .....	6
2.4	Stand der Forschung zur Kantenisolation von c-Si Solarzellen mit Ätzpasten mittels Laseraktivierung .....	6
2.5	Kennzahlen einer Solarzelle .....	7
2.6	Charakterisierungsverfahren .....	8
2.6.1	Lebensdauermessung .....	8
2.6.2	4-Punkt-Widerstandsmessung .....	8
2.6.3	FTIR – Reflektionsspektroskopie.....	9
2.6.4	Ermittlung der I-U-Kennlinie.....	9
3	Experimentelles.....	10
3.1	Anlagentechnik.....	10
3.1.1	Aufbau und Funktionsweise des Dispensers .....	10
3.1.2	Aufbau Sealed-off CO <sub>2</sub> -Laser auf Slab-Prinzip .....	11
4	Ergebnisse .....	12
4.1	Thermoanalytische Untersuchung der KOH-Paste .....	12
4.1.1	Unbehandelte KOH-Paste .....	12
4.1.2	Thermisch aktivierte KOH-Paste .....	14
4.1.3	Schlussfolgerung .....	15
4.2	Charakterisierung des Kantenisolationsprozesses.....	15
4.2.1	Standard Dispenser Parameter .....	16
4.2.2	Verwendete Laserparameter.....	16
4.2.3	Temperaturen während der Anregung.....	17
4.2.4	Erscheinungsbild der aktivierten Pastenspur.....	18
4.2.5	Thermische Belastung .....	20
4.2.6	Erscheinungsbild der Ätzspuren.....	21
4.2.7	Schlussfolgerung .....	22
4.3	Abtrag der Reaktionsprodukte .....	23
4.3.1	Erscheinungsbild nach dem Verdampfen.....	24

4.3.2	Problem der KOH-Ausweitung .....	26
4.3.3	Schlussfolgerung .....	27
4.4	Ergebnisse der kantenisolierten Solarwafer und fertig prozessierten Solarzellen ...	28
4.4.1	Lebensdauerermessung .....	28
4.4.2	Nachweis der lokalen fehlenden Kantenisolation .....	29
4.4.3	Solarzellenparameter .....	30
5	Zusammenfassung.....	31
	Selbstständigkeitserklärung.....	31
	Anhang .....	33
	Literaturverzeichnis.....	39

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1 Rückseitige Dotierung.....	2
Abb. 2-2 Anlage zum nasschemischen Ätzen der Firma Schmid GmbH .....	4
Abb. 2-3 Waferstapel und Plasmakammer der Firma Asyntis .....	5
Abb. 2-4 Kantenisolation mittels Laser am Waferrand .....	5
Abb. 2-5 Generatorkennlinie einer Solarzelle.....	7
Abb. 2-6 Messanordnung der 4-Punkt-Widerstandsmessung .....	9
Abb. 3-1 Unterschiedliche Aufnahmen vom Dispenser DispenseMate 583 von Asymtek .....	10
Abb. 3-2 Aufbau eines Sealed-off CO <sub>2</sub> -Lasers .....	11
Abb. 4-1 Thermoanalytische Kurve von der KOH-Paste „Isishape SiD-Merck“.....	13
Abb. 4-2 Thermisches Verhalten der KOH-Paste „Isishape SiD-Merck“ .....	13
Abb. 4-3 Thermoanalytische Kurve von Kaliumsilikat .....	14
Abb. 4-4 Thermisches Verhalten von Kaliumsilikat.....	15
Abb. 4-5 Vorherrschende Temperaturen während des Anregungsprozesses.....	17
Abb. 4-6 Pastenspur nach der Anregung ( $I = 1500 \text{ W/cm}^2$ , $v = 70 \text{ mm/s}$ ) .....	18
Abb. 4-7 Pastenspur nach der Anregung ( $I = 2500 \text{ W/cm}^2$ , $v = 140 \text{ mm/s}$ ) .....	19
Abb. 4-8 SOLARTEC-Wafer ( $I = 3000 \text{ W/cm}^2$ , $v = 200 \text{ mm/s}$ ) .....	19
Abb. 4-9 Pastenspur nach der Anregung ( $2000 \text{ W/cm}^2$ , $v = 150 \text{ mm/s}$ ).....	20
Abb. 4-10 Verformung des Wafers während der Laserbehandlung.....	21
Abb. 4-11 Ätzspur, im Vergleich Bosch-Wafer ( $I = 2000 \text{ W/cm}^2$ , $v = 110 \text{ mm/s}$ , links) .....	21
Abb. 4-12 Fehlende Ätzspur ( $I = 2000 \text{ W/cm}^2$ , $v = 100 \text{ mm/s}$ ).....	22
Abb. 4-13 Vollständige Isolation in Abhängigkeit der Laserparameter Intensität und Geschwindigkeit.....	23
Abb. 4-14 Rückstände in der Ätzspur (Aufnahme mit einem Lichtmikroskop).....	24
Abb. 4-15 IR-Spektrum der Ätzrückstände.....	25
Abb. 4-16 Ätzspur nach dem Verdampfen (Reste mit DI-Wasser abgespült).....	26
Abb. 4-17 Geätzte Waferränder im Vergleich, oben links nicht abgespült .....	27
Abb. 4-18 „Ätzkapillaren“ neben der eigentlichen Ätzspur (Anregung mittels Standardparametersatz siehe Tab. 3-2, Verdampfung: 3 Umläufe, $I = 10.000 \text{ W/cm}^2$ , $v = 500 \text{ mm/s}$ , nach ca. 24 h) .....	27
Abb. 4-19 Ladungsträgerlebensdauer-Abbildung nach der Kantenisolation .....	28
Abb. 4-20 Fehlende Ätzspuren (gleicher Wafer wie Abb. 4-12) .....	29
Abb. 4-21 Ätzspur nach HF-Behandlung.....	30

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 3-1 Dispensier-Parameter.....	16
Tab. 3-2 Laserparameter für die Anregung der KOH Spuren vor dem Verdampfen.....	24

**Verzeichnis für Formelzeichen**

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
b	[mm]	Ätz-Spurbreite
DTG	[%/min]	Massenänderungsrate
DTA	[ $\mu$ V/mg]	Differenz-Thermo-Analyse
E( $\lambda$ )	[mW/cm <sup>2</sup> $\mu$ m]	Strahlungsleistungsdichte
FF		Füllfaktor
h	[mm]	Höhe
I	[W/cm <sup>2</sup> ]	Intensität
J <sub>SC</sub>	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Kurzschlussstromdichte
J <sub>m</sub>	[mA/cm <sup>2</sup> ]	maximale Stromdichte
k	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
m	[g]	Masse
P	[W]	Leistung
P <sub>MPP</sub>	[W]	Leistung (am Maximal Power Point)
R	[ $\Omega$ ]	Widerstand
R	[%]	Reflexion
s	[mm]	Pasten-Spurbreite
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur
TG	[%]	Massenänderung
V <sub>M</sub>	[V]	maximale Spannung
V <sub>OC</sub>	[V]	Leerlaufspannung
v	[mm/s]	Ablenkgeschwindigkeit
$\eta(\lambda)$	[%]	Wirkungsgrad

# 1 Einleitung & Motivation

Die Herstellung von Solarzellen trägt zur Umsetzung von erneuerbaren Energien mit einer Produktion von 24,8 GWp (Photovoltaikmodule) 2011 in Deutschland maßgeblich bei. Der jährliche Industrieumsatz liegt deutschlandweit in etwa bei 19 Mrd. Euro. Derzeit sind rund 150.000 Beschäftigte in ganz Deutschland in der Solarbranche tätig (Stand 2011 [1]). Um konkurrenzfähig zu bleiben ist es notwendig, kostengünstigere Verfahren mit gleichbleibender oder sogar höherer Effizienz für die Herstellung von Solarzellen zu entwickeln. Ein Schritt bei der Herstellung von Solarzellen aus kristallinem Silizium ist die Kantenisolation. Zur Erzeugung des p-n-Übergangs werden mittels Diffusionsverfahren Dotanten (Emitter) in die Substratoberfläche eingebracht. Dadurch entsteht zwischen der Vorder- und Rückseite der Wafer ein elektrischer Kurzschluss. Um diesen Kurzschluss aufzuheben, muss der Emitter der Solarzellen möglichst nah am Rand unterbrochen werden. Bisherige Verfahren verwenden schädliche Chemikalien, umweltschädliche Gase oder verringern die aktive Fläche der Solarzelle.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept, beruht auf die Anwendung einer Ätzpaste zur Kantenisolation von Solarwafern. Dabei wird eine KOH-basierte Ätzpaste der Firma Merck mittels Dispenser (DispenseMate 583 der Firma Asymtkek) auf den Waferrand gedruckt. Anschließend wird die gesamte Pastenspur durch einen CO<sub>2</sub>-Laser thermisch aktiviert, wodurch die Ätzrate der KOH-Paste um ein vielfaches steigt. Gleich nach der Anregung sollen die Reaktionsprodukte sowie die Pastenreste wiederum mit einem CO<sub>2</sub>-Laser verdampft werden. Vorige im IWS durchgeführte Versuche haben gezeigt, dass es machbar ist mit diesem Prinzip dünne Ätzspuren von 1µm Tiefe zu erzeugen. Zudem haben erste Lebensdauerermessungen gezeigt, dass der Ätzvorgang bei bestimmten Parametern einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer der Wafer hat. Nur bei zu hoher thermischer Belastung der Wafer, wie zum Beispiel durch eine große Anzahl an Wiederholungen bei denen der Laser die Paste aktiviert, kann zu einem Nachteil der Rekombinationszeiten der Elektronen-Loch-Paare führen. Festgestellt werden konnte auch, dass multikristalline Silizium-Wafer thermisch belastbarer sind als monokristalline Si-Wafer. Im Rahmen der Bachelorarbeit soll nun der Prozess bezüglich Durchsatz, Materialverbrauch und Waferbruch optimiert werden. Das Verdampfen der Restchemikalien nach dem Ätzen soll zusätzlich untersucht werden.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Herstellung von Solarzellen

Die am häufigsten industriell hergestellte Solarzellenart unter den kristallinen Silizium-Solarzellen ist die Siebdrucksolarzelle. Der folgende Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über die erforderlichen Herstellungsschritte dieser Solarzelle.

Der wichtigste Rohstoff zur Herstellung einer Solarzelle ist das Element Silizium, welches mit 26 % am zweithäufigsten in der Erdkruste vorkommt. Allerdings tritt das Silizium fast immer in Verbindung mit Sauerstoff auf. Hauptsächlich wird das Silizium durch die Reduktion von Siliziumoxid mittels Schmelzflusselektrolyse gewonnen. Dazu wird in einem Graphittiegel Siliziumoxid sowie Kohlenstoff eingebracht und durch einen Lichtbogen bei einer Temperatur von ca. 1800 °C geschmolzen [2].



Danach erfolgt das Kristallziehen, auch bekannt als das Czochralski-Verfahren. Dazu wird das Silizium in einem Quarztiegel, der sich in einem Graphittiegel befindet, übergeben und unter Schutzgas aufgeschmolzen. Anschließend wird ein einkristalliner Si-Keim in die Schmelze eingetaucht. Durch das Herausziehen und einer zusätzlichen Drehbewegung des Keims scheidet sich das Silizium mit der gleichen Orientierung wie der Keim zu einem Kristallstab ab. Anschließend erfolgt die Zerteilung des Kristallstabes über die Drahttrennschleiftechnik in viele Scheiben, die sogenannten Wafern. Durch das Sägen entstehen Sägeschäden in der Kristallstruktur an der Oberfläche der Wafer. Deswegen erfolgt im Anschluss daran ein nasschemischer Ätzvorgang zur Entfernung dieser Schäden. Um die Lichteinkopplung in der Solarzelle zu verbessern, wird die Waferoberfläche nasschemisch texturiert. Die Wafer werden je nach Ausgangsmaterial und verwendeten Ätzchemikalien mit Pyramiden oder porösen Oberflächen versehen. Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Erzeugung des p-n-Übergangs. Die Si-Wafer werden während des Herstellungsprozesses mit Bor dotiert und sind somit p-leitend. Die Herstellung von p-n-Übergängen erfolgt über eine thermische Oxidation. Dabei kommen Si-Scheiben in eine Aufnahme aus Quarzglas. Diese wird anschließend in elektrisch beheizte Rohröfen eingebracht und mit einem Dotiergas (phosphorhaltige Verbindung) umspült. Bei einer Temperatur von ca. 900 – 1.200 °C entsteht an der Oberfläche eine Phosphorsilikatglasschicht aus der die Phosphoratome in das darunterliegende Silizium diffundieren können. Dadurch wird eine n-leitende Si-Schicht erzeugt. Je nach Aufbringungsart der Dotanten kommt es auf der Rückseite ebenfalls zu einer teilweisen oder ganzflächigen Dotierung (Abb. 2-1).



Abb. 2-1 Rückseitige Dotierung



Um die Solarzelle weiter bearbeiten zu können, muss zuvor die PSG-Schicht wieder entfernt werden. Die Entfernung der Schicht ist notwendig, da das Phosphorsilikatglas hygroskopisch ist und zu einem späteren Zeitpunkt das Modul beschädigen könnte, weil es bei Kontakt mit Wasser Phosphorsäure bildet und die metallischen Kontakte angeätzt werden könnten [3]. Dies wird vorwiegend durch ein nasschemisches Ätzverfahren mit Flusssäure realisiert. Danach wird auf den Wafer mittels PECVD-Verfahren (Plasmagestütztes chemisches Abscheiden aus der Gasphase) eine Antireflexschicht ( $\text{SiN}_x$ ) aufgebracht, was zur Erhöhung der Absorption des Sonnenlichtes führt [4]. Darauf erfolgt die Kontaktierung der Solarzelle. Dazu werden mittels Siebdruckverfahren die Kontakte der Vorder- und Rückseite aufgebracht. Zunächst werden die Rückseitenkontakte aus einer Silber-Aluminium-Paste gedruckt und nachträglich findet eine flächige Bedruckung der restlichen Fläche mit reinem Aluminium statt. Zum Schluss werden die Kontakte auf der Vorderseite aufgetragen. Anschließend kommen diese Solarwafer in einen Durchlaufofen, wo sie auf 300 °C erhitzt werden. Dabei wird das Lösungsmittel aus der Paste verdampft. Im zweiten Abschnitt des Durchlaufofens wird der Wafer auf ca. 300 °C – 500 °C erwärmt. Dadurch verbrennt das organische Bindemittel, welches ein Bestandteil der Paste war. Im letzten Schritt wird die Temperatur für wenige Sekunden schlagartig auf 800 °C erhöht [4]. Das hat zur Folge, dass die Paste in die Siliziumoberfläche des Wafers auf der Wafervorderseite durch die  $\text{SiN}_x$ -Schicht eingebrannt wird und einen vollständigen Kontakt herstellt. Auf der Rückseite bildet sich durch das Einlegieren des Aluminiums das sogenannte „Back Surface Field“. Durch die Kontakte auf beiden Seiten, sowie der Tatsache, dass sich durch die Diffusion auch auf der Rückseite eine Emitterschicht ausgebildet hat, entsteht ein Kurzschluss zwischen der Vorder- und Rückseite der Wafer. Für die Beseitigung des Kurzschlusses gibt es die Möglichkeit, dass man vor der Metallisierung die komplette Rückseite ätzt oder nur an den Kanten entlang einen Graben erzeugt. Dieser Prozess wird als Kantenisolation bezeichnet. Mehr zu diesem Thema folgt in den Abschnitten 2.2 und 2.3.

## 2.2 Kantenisolation

Heutzutage gibt es im Wesentlichen drei industriell angewandte Verfahren, welche für die Kantenisolation der Wafer genutzt werden. Dabei wird die Kantenisolation am häufigsten nasschemisch durchgeführt.

Folgende Anforderungen werden an ein industrielles Verfahren zur Kantenisolation gestellt.

- es muss ein Durchsatz von mindestens 3.000 Wafer/h gewährleistet werden
- das Verfahren muss für unterschiedliche Wafergrößen (Kantenlänge 100 mm – 200 mm) und für Waferdicken < 200 µm geeignet sein
- das Verfahren soll für alle in der Industrie gängigen Materialien (mono-, poly-Si, ..) einsetzbar sein
- des Weiteren darf kein erhöhter Waferbruch während der Kantenisolation und der Folgeprozesse auftreten

Im folgenden Abschnitt werden die aktuell in der Industrie angewendeten Methoden zur Kantenisolation kurz beschrieben.

### a) Nasschemisches Ätzen

Bei diesem Verfahren werden die Wafer mit der Rückseite einer ätzenden Lauge (10 – 30 % - ige KOH) ausgesetzt und auf eine Temperatur zwischen 80 °C und 120 °C erhitzt [3]. Durch die Ätzung wird die oberste n-dotierte Si-Schicht abgetragen, wodurch der Kurzschluss aufgehoben wird. Im Anschluss wird der Wafer gereinigt und getrocknet. Ein großer Nachteil sind dabei die großen Chemiekalienbäder. Vor allem die umweltgerechte Entsorgung der angewandten Laugen führt zu erheblichen Mehrkosten.



**Abb. 2-2 Anlage zum nasschemischen Ätzen der Firma Schmid GmbH [5]**

### b) Plasmaätzen

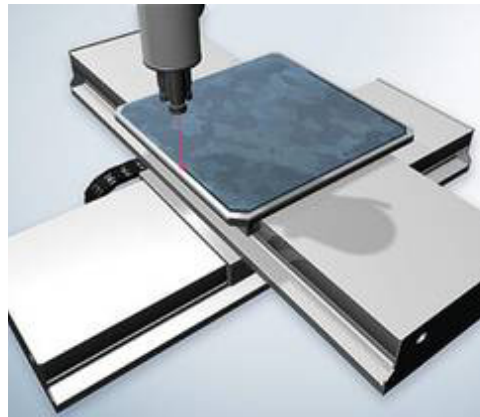
Beim Plasmaätzen werden meist mehrere hundert Wafer zu einem Stapel gefasst, welche mittels Klemmvorrichtung leicht zusammengepresst werden (Abb. 2-3). Anschließend werden die Stapel in eine Plasmakammer gestellt, in der die reaktiven Gase zumeist durch Mikrowellenplasma angeregt werden [6]. Dadurch entsteht ein Plasma, welches an den freiliegenden Oberflächen der Wafer zuerst das Phosphorsilikatglas und anschließend das Silizium ätzt. Da nur die Außenkanten des Wafers dem Plasma ausgesetzt sind, wird auch genau an der Stelle die Emitterschicht entfernt und somit der Kurzschluss aufgehoben. Beim Plasmaätzen werden meist die Gase Tetrafluormethan ( $\text{CF}_4$ ) und Hexafluorethan ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) jeweils mit Sauerstoff verwendet [6]. Bei den verwendeten Reaktivgasen handelt es sich um Treibhausgase, die den Mehraufwand einer speziellen Abgasreinigung mit sich bringen. Aufgrund der Verwendung von umweltschädlichen Gasen wird das Verfahren kaum noch industriell eingesetzt.



**Abb. 2-3 Waferstapel und Plasmakammer der Firma Asyntis [7]**

**c) Kantenisolation mittels Laser**

Die Kantenisolation mittels Nd:YAG-Laser kann auf der Rückseite wie auf der Vorderseite des Wafers durchgeführt werden. Das Laserritzen auf der Wafer-Rückseite hat den Nachteil, dass niedrige Parallelwiderstände und eine zu hohe Dunkelsättigungsstromdichte erzielt wurden, was zur Verminderung des Füllfaktors führt und deshalb das Laserritzen auf der WaferVorderseite bevorzugt wird [8]. Allerdings geht dadurch ein Teil des aktiven Gebietes verloren. Des Weiteren kommt es zu ungewollten geringen Störungen in der Kristallstruktur.



**Abb. 2-4 Kantenisolation mittels Laser am Waferrand [9]**

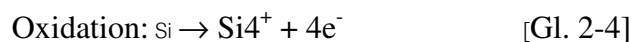
## 2.3 Ätzmechanismen

Vorversuche haben gezeigt, dass sich der Emitter wesentlich besser ätzen lässt als das Silizium Substrat. Der Unterschied ist, dass n-Silizium freie Elektronen zur Verfügung stellen kann, während das p-Silizium durch die Löcher Elektronen einfängt. Sobald keine freien Elektronen aus der zu ätzenden Schicht zur Verfügung gestellt werden, kann auch kein Elektronenaustausch bzw. keine Oxidation und Reduktion stattfinden wodurch der Ätzvorgang unterbrochen wird. Deshalb lässt sich auch die n<sup>+</sup>-dotierte Schicht mit KOH wesentlich besser ätzen, als das p<sup>+</sup>-dotierte Silizium Substrat. Der Ätzvorgang selbst hängt unter anderem von der Temperatur, der Konzentration der Ätzlösung und der Bor-Konzentration im Silizium ab. [10]

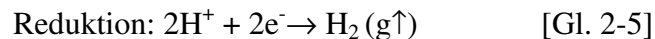
Reaktionsgleichung für den Siliziumabtrag durch die alkalische Paste unter Bildung eines Komplexes ( $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ):



Dissoziation des Komplexes in alkalischer Lösung führt zu Bildung von Kaliumsilikat



→ Injektion von Elektronen aus der Grenzschicht



→ Verbrauch der Elektronen durch Entstehung von Wasserstoff [11]

## 2.4 Stand der Forschung zur Kantenisolation von c-Si Solarzellen mit Ätzpasten mittels Laseraktivierung

Ein CO<sub>2</sub>-Laser wurde aufgrund eines für KOH ermittelten Absorptionsspektrums gewählt. Es stellte sich heraus, dass die Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Lasers mit 10,6 µm in einem der Absorptionsmaxima der Paste sowie dem Reaktionsprodukt Kaliumsilikat lag. Mit dieser Voraussetzung wurden KOH-Spuren auf einen p-dotierten monokristallinen mikroelektronischen Siliziumwafer mittels Dispenser aufgedruckt, mit einem gepulsten CO<sub>2</sub>-Laser angeregt und anschließend mit DI-Wasser abgespült. Mit Intensitäten von 640 W/cm<sup>2</sup> und einer Ablenkgeschwindigkeit von < 10 mm/s war es möglich Ätztiefen bis 1 µm zu erreichen. Auch der Versuch des Verdampfens wurde überprüft. So konnte man mit dem gepulsten CO<sub>2</sub>-Laser in einer angeregten Pasten-Spur einen Graben bis auf das Substrat erzeugen. Allerdings war es mit dem gepulsten Wafer nicht möglich die aktivierte KOH-Paste sowie das Kaliumsilikat ohne Beschädigung des Wafers zu verdampfen

## 2.5 Kennzahlen einer Solarzelle

Eine Solarzelle kann im Wesentlichen durch eine großflächige Diode beschrieben werden, womit der p-n-Übergang die Grundlage zum Verständnis ihrer Funktion bildet. Wird ein solcher p-n-Übergang mit Licht bestrahlt, werden zusätzlich Ladungsträger generiert. Der erzeugte Strom kann über metallische Kontakte an einen elektrischen Verbraucher abgegeben werden.

Der wichtigste Parameter einer Solarzelle ist ihr Wirkungsgrad, welcher sich aus dem Verhältnis der maximal wandelbaren photovoltaischen Leistungsdichte  $P_{MPP}$  zur eingestrahlten Strahlungsleistungsdichte  $E$ , in Abhängigkeit der Wellenlänge ergibt. Die von der Solarzelle maximal umgesetzten photovoltaischen Leistungsdichte  $P_{MPP}$  erhält man an dem Punkt, aus der I-U-Kurve der Solarzelle, an dem das Produkt der Spannung und Strom am größten wird. Die eingestrahlte Strahlungsleistungsdichte ist die Leistung, welche durch Licht auf die Solarzelle trifft und in die elektrische Leistung umgewandelt wird.

$$\eta(\lambda) = \frac{P_{MPP}}{E(\lambda)} = \frac{J_m \cdot V_m}{E(\lambda)} \quad [\text{Gl. 2-6}]$$

Die von der Solarzelle maximal umgewandelte Leistung wird dabei durch den Maximalwert des Produktes der Kennlinien-Werte Stromdichte  $J_m$  und Spannung  $V_m$  bestimmt. Die maximale Stromdichte und die maximale Spannung stellen das größtmögliche Rechteck in der Generatorkennlinie  $J(V,E)$  mit dem optimalen Arbeitspunkt dar (Abb. 2-5). Am optimalen Arbeitspunkt wird eine weitere wichtige Kenngröße der Solarzellen definiert, der Füllfaktor FF. Der Füllfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis zweier Rechtecke, welche man aus der Generatorkennlinie bestimmen kann. Das erste Rechteck beschreibt wieder die maximal umgewandelte Leistung, bestehend aus dem Produkt der Spannung und der Stromdichte am Maximal Power Point MPP. Das zweite Rechteck wird über die gemessene Leerlaufspannung  $U_{OC}$  und der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  definiert. Der Füllfaktor einer kristallinen Solarzelle ist kleiner als 1 und liegt zwischen 0,7 und 0,8 [12].

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad [\text{Gl. 2-7}]$$

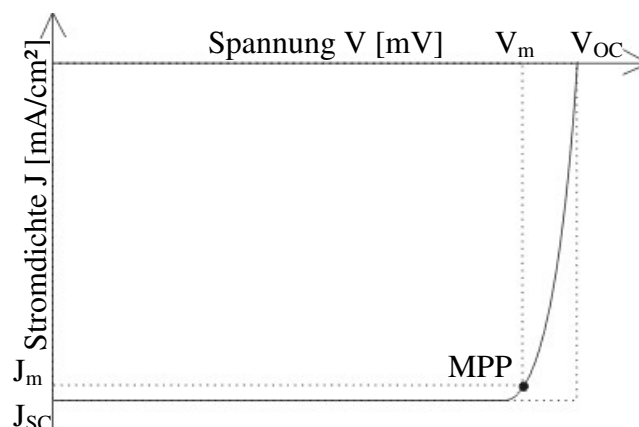


Abb. 2-5 Generatorkennlinie einer Solarzelle

## 2.6 Charakterisierungsverfahren

### 2.6.1 Lebensdauerermessung

Die Lebensdauerermessung erfolgte mit einem MDPmap der Firma Instruments GmbH Freiberg, einer sogenannten Mikrowellen detektierte Photoleitfähigkeits-Methode, welche von der Firma NaMLab aus Dresden durchgeführt wurde. Bei dieser Methode handelt es sich um ein zerstörungsfreies und berührungsloses Verfahren zur elektrischen Charakterisierung von Solarwafern. Der Solarwafer wird unterhalb einer Cavity, ein Hohlraumresonator für Mikrowellen, platziert und mit Mikrowellen bestrahlt. Durch diese Bestrahlung werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit des Wafers ändert. Damit verbunden, verändert sich auch die Resonanzfrequenz, für die Mikrowellenstrahlung, welche von einem hochempfindlichen Mikrowellenspektrometer detektiert wird [13].

### 2.6.2 4-Punkt-Widerstandsmessung

Über 4-Punkt-Widerstandsmessung können Flächenwiderstände von dünnen Schichten bestimmt werden. Dazu wird ein Messkopf mit vier Elektroden auf die Schicht gesetzt (Abb. 2-6). Über die äußeren Elektroden lässt man einen Strom fließen und über die beiden inneren Elektroden wird stromlos eine Spannung gemessen. Das führt dazu, dass Leitungs- und Kontaktwiderstände keinen Einfluss auf das Messergebnis haben. Die Messungen erfolgten immer in der geätzten Spur. Mit Hilfe dieser Methode kann man auf einfachste Weise, zumindest näherungsweise, bestimmen, ob es zur vollständigen Kantenisolation gekommen ist. Diese Methode lässt sich allerdings nicht auf polykristalline Solar-Wafer anwenden. Der Widerstand des p-dotierten Substrats ist wesentlich höher ( $> 2\text{k}\Omega$ ) als der des Emitters (ca.  $10\ldots 20\ \Omega$ ). Das 4-Punkt-Widerstandsmessgerät hat einen maximalen Messbereich von  $2\ \text{k}\Omega$ . Bei der Widerstandsmessung im Ätzgraben wird deshalb bei diesem Wert angenommen, dass Vorderseite und Rückseite vollständig elektrisch voneinander getrennt worden sind. Der Flächenwiderstand dient zur eigentlichen Charakterisierung dünner Schichten und wird wie folgt berechnet:

$$R_s = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right) \cdot \frac{U}{I} = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right) \cdot R_{\text{gemessen}} \quad [\text{Gl. 2-8}]$$

Somit liegt der Flächenwiderstand für die Emitterschicht bei ca.  $45 - 90\ \Omega/\square$  und in der Ätzspur bei vollständiger Isolation über  $9\ \text{k}\Omega/\square$ .

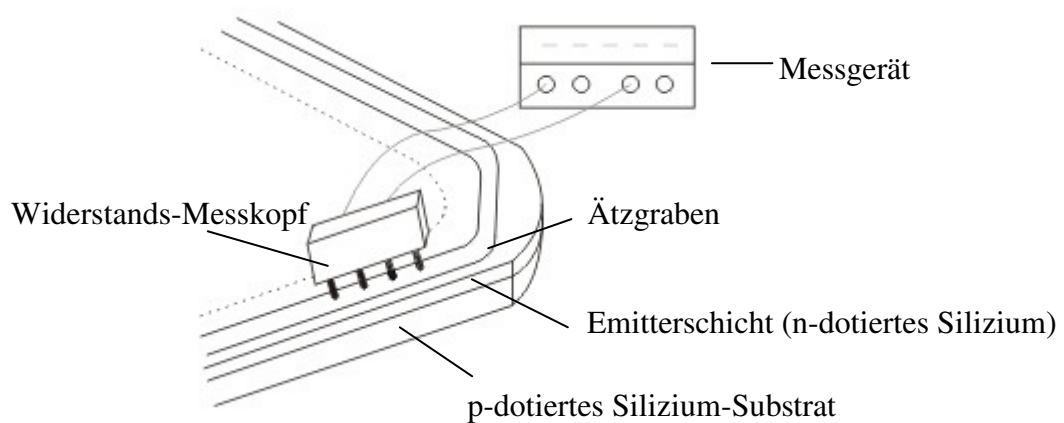


Abb. 2-6 Messanordnung der 4-Punkt-Widerstandsmessung

### 2.6.3 FTIR – Reflexionsspektroskopie

Die FTIR – Reflexionsspektroskopie ist eine berührungslose und zerstörungsfreie Messmethode zur Untersuchung von dünnen Schichten und Festkörpern. Im FTIR-Spektrometer wird mit einem Interferometer nach MICHELSON ein Interferogramm erzeugt, aus welchem mittels Fourier-Transformation das Spektrum berechnet wird [15]. Bei der FTIR-Reflexions-spektroskopie trifft Infrarotstrahlung auf die zu untersuchende Probe. Diese wird an der Oberfläche reflektiert und trifft auf einen Detektor. Durch das Auftreffen des Lichtes auf die Probe, werden durch Absorption der IR-Strahlung Schwingungen in Molekülen, Molekülgruppen oder dem gesamten Gitter induziert. Infolge dessen kommt es zu einer frequenzselektiven Schwächung der Strahlungsintensität (Absorptionsbanden), welche vom Detektor erfasst wird [16]. Die Absorptionsbanden im Spektrum treten bei stoffspezifischen Wellenlängen auf, so dass mit der FTIR-Spektroskopie Verbindungen identifiziert werden können.

### 2.6.4 Ermittlung der I-U-Kennlinie

Die I-U-Kennlinie stellt das charakteristische Verhalten einer Solarzelle dar. Dabei werden die isolierten Solarzellen alle unter den Standard-Testbedingungen vermessen. Das heißt, dass die Messungen bei einer Temperatur von 25 °C, einer Leistungsdichte von 1000 W/m<sup>2</sup> und einem Sonnenspektrum AM 1,5, welches der Sonneneinstrahlung in mittleren Breitengraden entspricht, durchgeführt werden. AM 1,5 bedeutet „Air Mass 1,5“. Das ist das Charakteristische Spektrum der Sonneneinstrahlung, welches das 1,5 fache der Luftmasse bei senkrechtem Einfall am Äquator durchläuft [8].

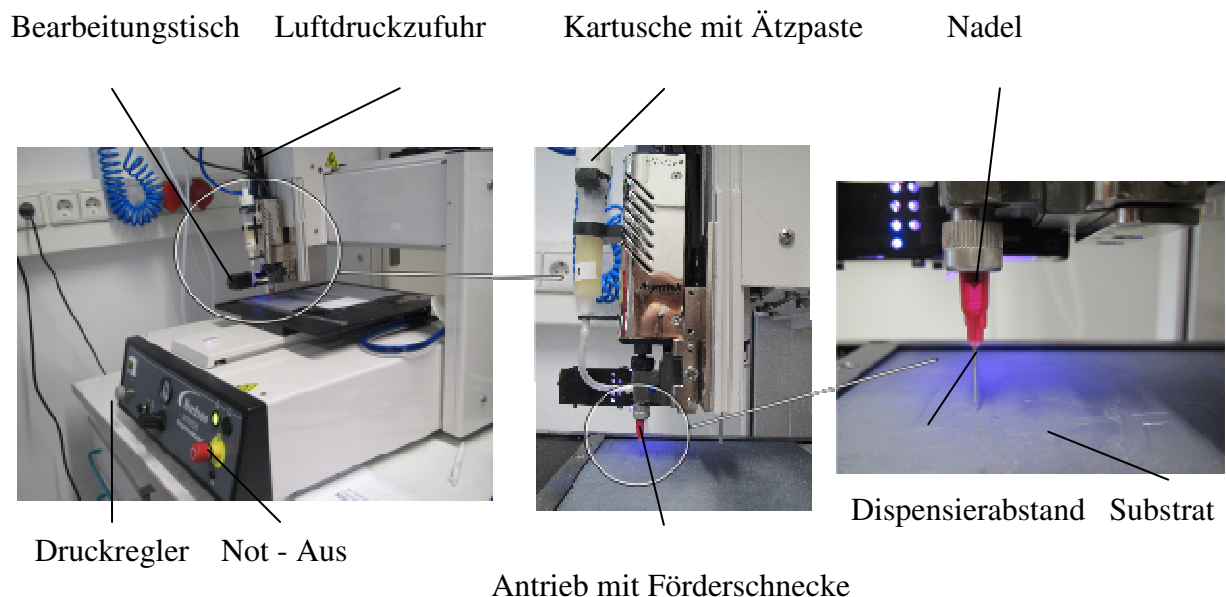
## 3 Experimentelles

### 3.1 Anlagentechnik

Für das Auftragen der KOH-Paste wurde ein Dispenser DispenseMate 583 der Firma Nordson Asymtek verwendet. Die Paste wurde mittels Sealed-off CO<sub>2</sub>-Laser (400W) der Firma Rofin Sinar angeregt. Dabei stand mit dem OEM40iX, einem abgeschlossenen Laser-System, welches auf dem Slab-Prinzip beruht, einer der neusten Laser zur Verfügung. Im folgenden Abschnitt wird die Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlagen erläutert.

#### 3.1.1 Aufbau und Funktionsweise des Dispensers

Der verwendete Dispenser DispenseMate 583 von Nordson Asymtek ist in der Abb. 3-1 dargestellt. Für die Versuchsreihen wird die passende Flüssigkeit mittels einer servogesteuerten Förderpumpe „DV-7000 Heli-Flow Pump“ geliefert. Durch einen zusätzlichen Rechner und einem dazugehörigen Programm für den Dispenser wurden die Geometrien (Linien), welche gedruckt werden sollten, programmiert. Am Dispenser selbst wurde die Kartusche mit der zu druckenden Paste befestigt. An dieser Kartusche wurde zudem von oben ein Druckluftschlauch angeschlossen. Des Weiteren wurde eine geeignet Nadel mit dem gewünschten Durchmesser ausgewählt und vorne an der Aufnahme der Förderschnecke befestigt. Wichtige Parameter wie Dispensierabstand und Vorschubgeschwindigkeit können in dem Programm eingestellt werden.



**Abb. 3-1 Unterschiedliche Aufnahmen vom Dispenser DispenseMate 583 von Asymtek**



### 3.1.2 Aufbau Sealed-off CO<sub>2</sub>-Laser auf Slab-Prinzip

Bei diesem Laser befindet sich das aktive Medium in einem schmalen Spalt zwischen zwei wassergekühlten Kupferplatten, welche gleichzeitig als HF-Elektroden zur Gasentladung und als Wellenleiter-Resonator dienen. Die Anordnung der Platten, wodurch das aktive Medium in Form einer dünnen Platte vorliegt, hat den Vorteil, dass die Verlustwärme im aktiven Medium über Diffusionskühlung abgeführt werden kann. Des Weiteren bilden die beiden Kupferplatten sowie der Auskoppel- und Endspiegel (Resonatorspiegel) den optischen Resonator des Lasers. An den freien Seiten wird der Laser mit Keramikplatten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschlossen. Neben dem Auskoppelspiegel verlässt der Laserstrahl den Resonator durch ein Diamantfenster (Abb. 3-2). Diese Art von Laser besitzen eine maximale Ausgangsleistung im unteren kW-Bereich und können ohne Gasaustausch über 16.000 Stunden betrieben werden [18].

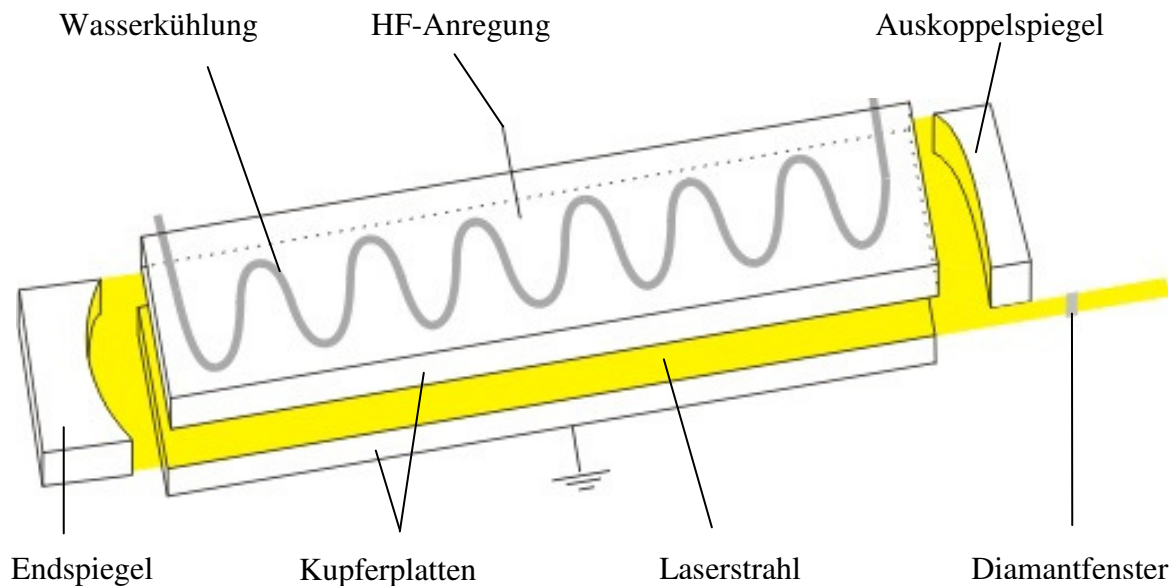


Abb. 3-2 Aufbau eines Sealed-off CO<sub>2</sub>-Lasers

## 4 Ergebnisse

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Lasers in einem Absorptionsmaxima der KOH-Paste und des Kaliumsilikats liegt. Dies schafft zumindest die Voraussetzung, dass die Laserstrahlung in die Paste bzw. Reaktionsprodukte gut eingekoppelt werden kann, wodurch diese thermisch aktiviert wird. Des Weiteren konnte man aus Transmissionsspektren entnehmen, dass das Reaktionsprodukt Kaliumsilikat ebenfalls ein Absorptionsmaximum im Bereich der Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Lasers besitzt und somit die Möglichkeit besteht, nach der Aktivierung dieses auch zu verdampfen.

### 4.1 Thermoanalytische Untersuchung der KOH-Paste

Für das Verdampfen ist es erforderlich, dass der Siedepunkt der KOH-Paste unterhalb des Schmelzpunktes (ca. 1400 °C) von Silizium liegt. Um das thermische Verhalten der KOH-Paste zu bestimmen, wurde diese Paste zu einer thermoanalytischen Untersuchung dem Fraunhofer IKTS Dresden übergeben. Untersucht wurden die Proben mit einem STA 429 (Simultane Thermogravimetrie – Dynamische Differenzkalorimeter) der Firma Netzsch-Gerätebau. Die Proben wurden in einen Keramiktiegel eingebracht und mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von 1400 °C erwärmt.

#### 4.1.1 Unbehandelte KOH-Paste

Die genaue Zusammensetzung der KOH Paste ist leider nicht bekannt. Aus dem Datenblatt des Herstellers lässt sich nur entnehmen, dass die Paste aus 25 – 50 % KOH besteht. Die restlichen Inhaltsstoffe sind wahrscheinlich organische Binde- und Lösungsmittel wie Ethyleneglycol. Bei einer Temperatur von ca. 300 – 400 °C hat sich die Masse der Paste bereits halbiert. Man kann davon ausgehen, dass diese Zusatzstoffe bis dahin verdampft sind (Ethyleneglycol hat zum Beispiel eine Siedetemperatur von ca. 198 °C). Erst ab einer Temperatur von ca. 800 °C beginnt wahrscheinlich die KOH-Paste zu verdampfen bzw. zu sieden. Ein genauer Siedepunkt lässt sich mit der Methode nicht bestimmen, obwohl in der Literatur ein Siedepunkt von 1320 °C für reines Kaliumhydroxid angegeben wird [19].

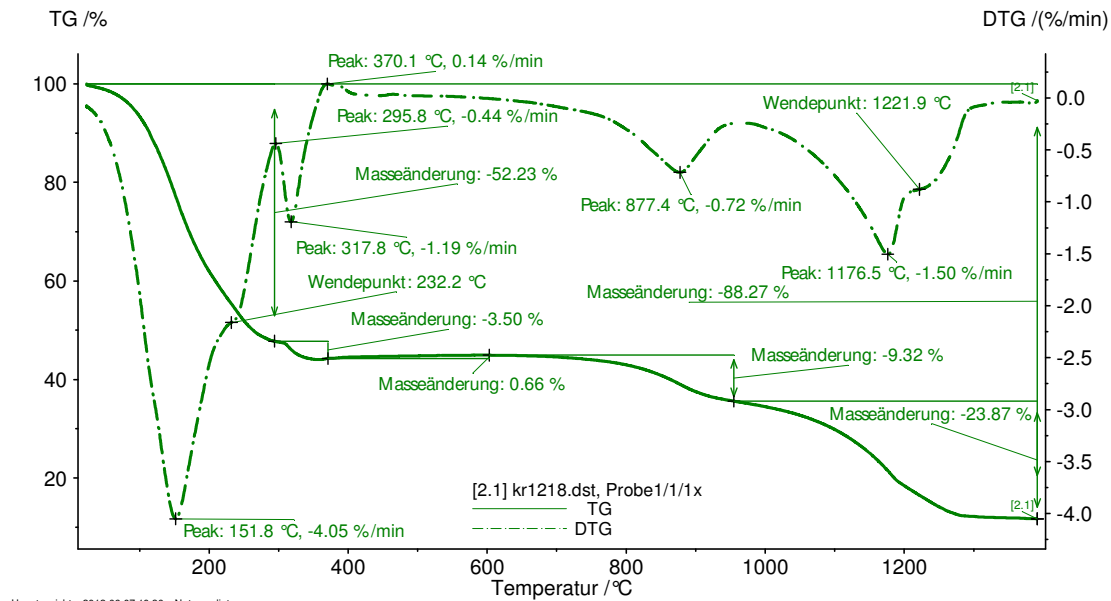


Abb. 4-1 Thermoanalytische Kurve von der KOH-Paste „Isishape SiD-Merck“

Die gestrichelte DTA-Kurve (Differenz-Thermo-Analyse) zeigt, dass thermische Verhalten der Proben. Zu Beginn des exothermen folgt eine endotherme Reaktion bei ca. 160°C, ein Zeichen für das Verdampfen von Stoffen, wie oben erwähnt von Binde- und Lösungsmittel. Weiterhin ist das ein Indiz für die Aktivierung der Paste, in dem sie Energie (Wärme) aus der Umgebung aufnimmt. Die Aktivierung erfolgt bis ca. 400 °C. Nachdem alle Lösungsmittel verdampf sind, liegt das KOH nicht mehr in gelöster Form vor und kann somit nicht weiter aktiviert werden. Dies deckt sich mit den Vorversuchen, bei denen die Ättrate der KOH-Paste auf einem Wafer bestimmt wurde. Die thermische Aktivierung erfolgte dabei über eine Heizplatte. Ab einer Temperatur von 400 °C blieb die Ättrate konstant. Das exotherme Verhalten nach 800 °C, wobei sich wieder die Masse der untersuchten Probe verringert, deutet auf eine Zersetzung und Bildung von flüchtigen Stoffen hin.

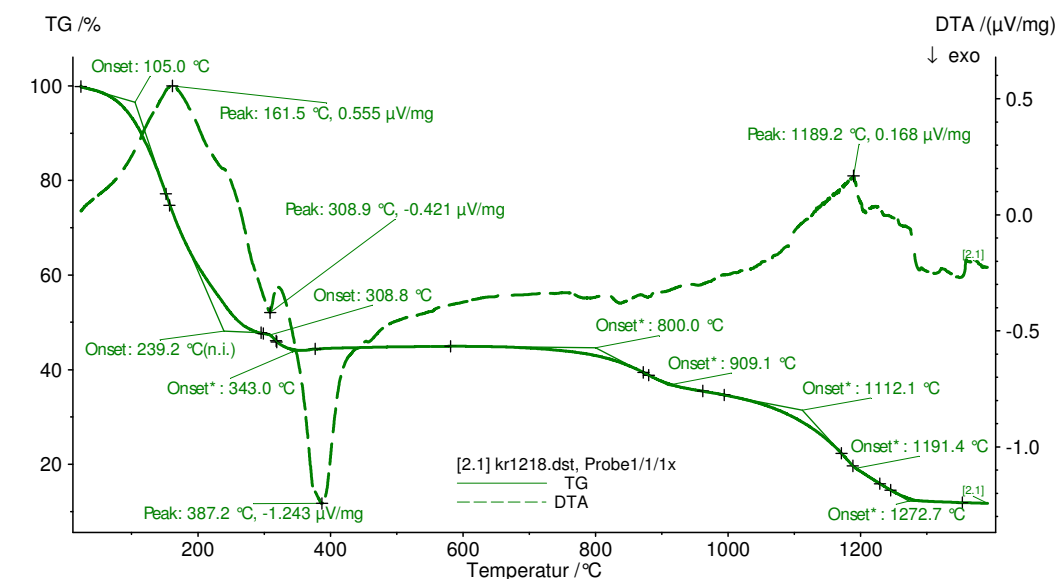


Abb. 4-2 Thermisches Verhalten der KOH-Paste „Isishape SiD-Merck“

#### 4.1.2 Thermisch aktivierte KOH-Paste

Die KOH-Paste von Merck wurde manuell auf einen Wafer großflächig aufgetragen. Der Wafer wurde anschließend für 60 Sekunden auf eine Heizplatte bei 250 °C gelegt. Dies führte zur thermischen Aktivierung der KOH-Paste und zum ätzen der Waferoberfläche. Mit einem Spatel wurde die Paste, gebunden mit dem abgetragenen Silizium, vom Wafer gekratzt und derselben analytischen Methode unterzogen, wie die unbehandelte KOH-Paste. Die zweite Probe bestand aus thermisch aktivierter KOH-Paste und Kaliumsilikat. Ähnlich wie bei der originalen KOH-Paste, ist auch beim Kaliumsilikat kein eindeutiger Siedepunkt zu erkennen. Des Weiteren sind die beiden Kurvenverläufe fast identisch. Auch beim Kaliumsilikat lässt sich ein erhöhter Masseverlust bis zu einer Temperatur von 300-400°C feststellen. Allerdings ist dieser mit ca. 35% nicht ganz so groß, wie bei der originalen KOH-Paste. Das liegt zu einem daran, dass bei der Aktivierung zuvor schon ein Teil der Lösungs- und Bindemittel aus der Paste verdampft wurde. Zum anderen ist in dem Kaliumsilikat, gegenüber der reinen KOH-Paste, zusätzlich Silizium gebunden, wodurch der prozentuale Massenanteil der Lösungs- und Bindemittel abgenommen hat.

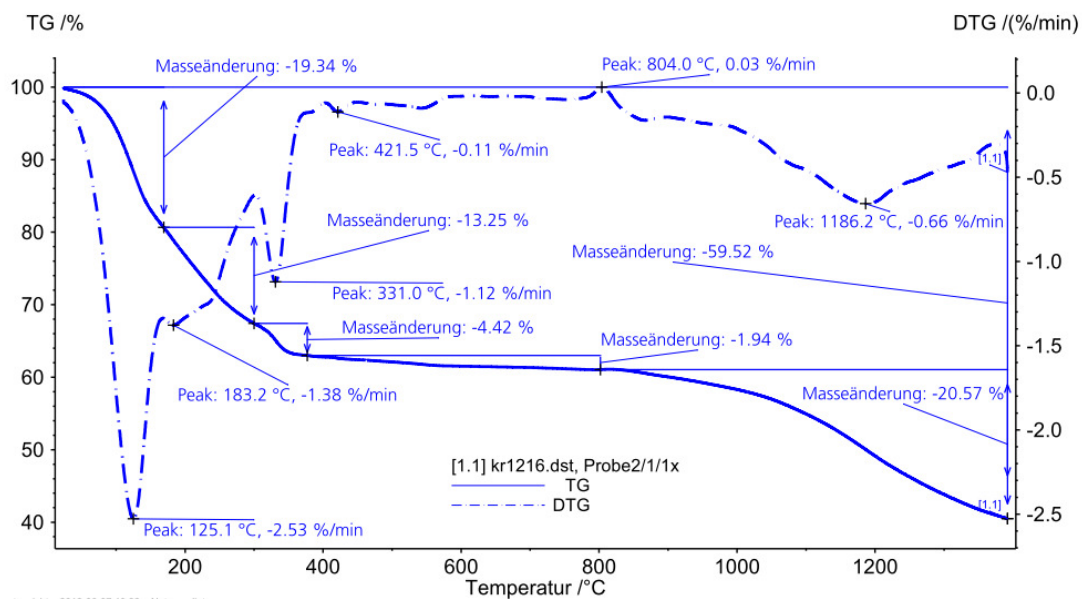


Abb. 4-3 Thermoanalytische Kurve von Kaliumsilikat

Auch das Kaliumsilikat zeigt ein ähnliches thermisches Verhalten wie die unbehandelte KOH-Paste. Dies könnte vor allem daran liegen, dass das Kaliumsilikat noch zu einem großen Teil aus aktivierter „ungesättigter“ KOH-Paste besteht.

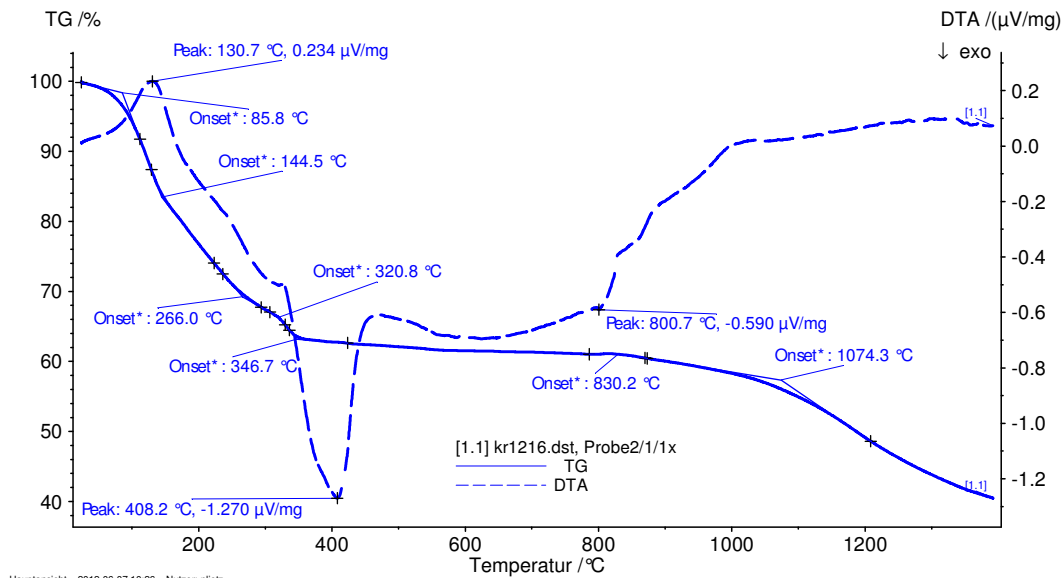


Abb. 4-4 Thermisches Verhalten von Kaliumsilikat

### 4.1.3 Schlussfolgerung

Mit Hilfe einer thermoanalytischen Untersuchung konnte man keinen Siedepunkt von der KOH-Paste feststellen. Bis zu einer Temperatur von ca. 300-400 °C verdampften die Binde- und Lösungsmittel komplett. Erst ab ca. 800 °C beginnt wahrscheinlich das KOH selbst zu verdampfen bzw. zu verdunsten. Bei einer Temperatur von ca. 1400°C sind immer noch Reste der Probe übrig geblieben, welche nicht in einen gasförmigen Zustand übergegangen sind. Diese Erkenntnis spricht natürlich gegen die Möglichkeit des Verdampfens der Reaktionsprodukte. Nun lassen sich aber die beiden Methoden nicht direkt miteinander vergleichen, da beim Laserverdampfen die Reaktionsprodukte schlagartig erhitzt werden. Mit dem Laser besteht die Möglichkeit, dass die Pulsenergie so gewählt wird, dass die Energie ausreicht um die Reaktionsprodukte zu verdampfen, aber nicht mehr ausreicht um das Substrat zu beschädigen. Eine andere Option ist es, den Laserstrahl so schnell abzulenken, dass die Wechselwirkungszeit des Laserstrahls mit der KOH-Paste und der Reaktionsprodukte so lang ist, dass diese verdampft werden ohne dabei das Substrat zu beschädigen. Ein weiterer Fakt ist, dass die Laserstrahlung mit der Wellenlänge 10,6 μm des CO<sub>2</sub>-Lasers kaum vom Silizium absorbiert wird.

## 4.2 Charakterisierung des Kantenisolationsprozesses

Die Kantenisolation von Solarwafern wird vor allem durch die Laserparameter bestimmt, welche zur Anregung der Ätzpaste verwendet wurden. Weiterhin wurde der Prozess durch die dabei entstandenen Temperaturen, das Aussehen der Pastenspuren kurz nach der Anregung und der Ätzspuren nach dem Abspülen charakterisiert. Nicht zu vernachlässigen ist auch die thermische Belastung des Wafers während des Isolationsprozesses. Für die Versuchsreihe wurden teilprozessierte Monokristalline-Solarwafer mit den Maßen 156x156 mm<sup>2</sup> der Firma Bosch und 125x125 mm<sup>2</sup> der Firma SOLARTEC verwendet. Wie im Abschnitt 2.3 erwähnt,

hängt der Ätzprozess von der Dotantenkonzentration ab. Die Konzentration der Dotanten für die SOLARTEC-Wafer und für Bosch-Wafer ist unbekannt. Die Flächenwiderstände konnten jedoch gemessen werden. Die SOLARTEC-Wafer haben einen Flächenwiderstand von ca. 55 Ohm/□ und die Bosch-Wafer von ca. 70 Ohm/□.

#### 4.2.1 Standard Dispenser Parameter

Ziel dieser Versuchsreihe war es, einen kompletten Wafer entlang der Kante zu isolieren. Zuvor wurde die KOH-Paste wieder mittels Dispenser aufgetragen. Dabei wurden folgende Parameter verwendet:

Nadeldurchmesser	0,15 mm
Druck	30 psi ( $\approx 2,07$ bar)
Dispensierabstand	0,15 mm
Vorschubgeschwindigkeit	50 mm/s

**Tab. 4-1 Standard-Dispensier-Parameter**

Mit diesen Parametern konnte eine Spurbreite von ca. 500  $\mu\text{m}$  erzeugt werden. Die geringe Vorschubgeschwindigkeit wurde gewählt, damit eine durchgängige Pastenspur am Rande des Wafers gewährleistet werden konnte. Bei zu hohen Geschwindigkeiten kam es immer wieder zu Abrissen in der Spur. Unter Verwendung konischer Nadeln wären auch Vorschubgeschwindigkeiten von über 100 mm/s realisierbar gewesen. Bei diesen Nadeln ließ es sich aber nicht vermeiden, dass es am Ende (gleichzeitig auch am Anfang) der Spur zu einer deutlichen Verbreiterung gekommen ist. Abhilfe hätte man dadurch schaffen können, indem man den Dispenser einfach weiterfahren lässt aber dieser nichts mehr fördert wenn er am Ende der Spur ist und nicht einfach stehen bleibt. Dies war allerdings mit der dazugehörigen Software nicht möglich. Bei höheren Geschwindigkeiten ließen sich allerdings nicht die Unterbrechungen in der Spur vermeiden, welche unter anderem durch die Luftblasen in der Kartusche entstanden sind. Da die Kartuschen immer per Hand befüllt werden mussten, waren Luftblasen kaum vermeidbar. Aber aufgrund der gewählten langsameren Vorschubgeschwindigkeit des Dispensers, ergaben sich keine Abrisse in der Spur durch die Luftblasen.

#### 4.2.2 Verwendete Laserparameter

Nachdem die Voraussetzung geschaffen war, die Waferränder gleichmäßig und vollständig mit KOH-Paste zu bedrucken, wurden diese Spuren mit einem CO<sub>2</sub>-Laser angeregt. Aus dem vorangegangenen Ergebnis ging hervor, dass man mit einem pw-Laser Ergebnisse bis 1  $\mu\text{m}$  Ätztiefe bei mehreren Wiederholungen und Intensitäten von 1000 – 1500 W/cm<sup>2</sup> erreichen konnte. Dabei wurde der Laserstrahl mit einer Geschwindigkeit von 40 – 80 mm/s abgelenkt. Mit dem OEM40iX Laser von RoFin Sinar stand nun ein cw-Laser zur Verfügung, der es ermöglichte höhere Ablenkgeschwindigkeiten zu fahren. Ausgang war eine Intensität von

1000 W/cm<sup>2</sup> und aufgrund der Betriebsart eine Ablenkgeschwindigkeit von 50 mm/s. Im Anhang befinden sich die angewandten Laserparameter jedes einzelnen Wafers. (Anhang A.1).

### 4.2.3 Temperaturen während der Anregung

Um die KOH-Paste zu aktivieren, muss diese eine bestimmte Menge an Wärmeenergie aufnehmen. Die thermoanalytische Untersuchung hat gezeigt, dass eine Temperatur von ca. 160°C für die Aktivierung der Paste erforderlich ist. Ab ca. 400 °C ist die höchste Ätzrate erreicht. Um die Temperaturen mit einer Thermokamera zu bestimmen, die während des Anregungsprozesses mit dem Laser vorherrschen, wurden auf vereinzelt Wafern mehrere KOH-Spuren gedruckt und diese mit unterschiedlichen Laserparametern angeregt. Die Anregung erfolgte weit außerhalb des Fokuspunktes. Der Strahldurchmesser hatte dadurch einen Durchmesser von ca. 1,6 mm. Damit war gewährleistet, dass die Pastenspur über die gesamte Spurbreite angeregt werden konnte. Mit diesem Strahldurchmesser und der minimal einstellbaren Leistung von 40 W, erreichte man eine Intensität von 1000 W/cm<sup>2</sup>. Um Temperaturen mit einer Thermokamera zu vermessen, muss der Emissionskoeffizient der Paste bekannt sein. Da dieser Koeffizient allerdings unbekannt war, wurde der Emissionskoeffizient von Wasser (0,98) angenommen, da aus den Patenten von Merck hervorgeht, dass die Pasten aus über 50% Wasser bestehen. Selbst bei einem Koeffizienten von 0,8 würde dies bei einer gemessenen Temperatur von 400°C eine Temperaturerhöhung von ca. 30 Kelvin bedeuten. Die dabei entstehenden Temperaturen wurden mit einer Thermokamera VARIO THERM von JENOPTIK aufgenommen und in einem Diagramm (Abb. 4-5) dargestellt. Schlussfolgern könnte man nun, dass die Laserparameter einfach so gewählt werden könnten, dass die Paste mit einer Temperatur von 400 °C aktiviert werden kann, damit zugleich die höchstmögliche Ätzrate vorliegt. So hohe Temperaturen sind nur bei Laserparametern (langsamere Ablenkgeschwindigkeiten oder höhere Intensitäten) möglich, die nicht der Prozessoptimierung entsprachen.

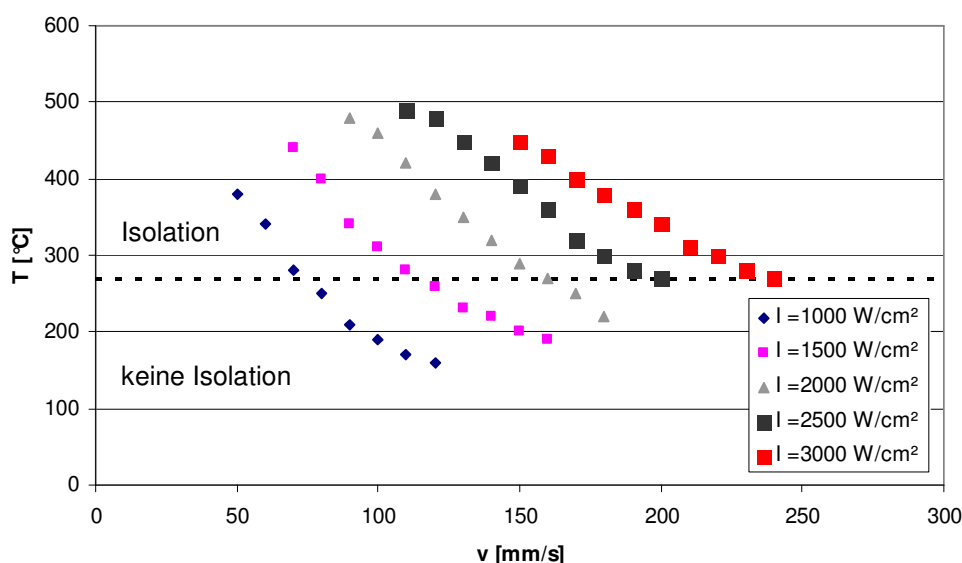


Abb. 4-5 Vorherrschende Temperaturen während des Anregungsprozesses

Die Ätzspuren wurden mittels 4-Punkts-Widerstandsmessgerät überprüft (siehe Abschnitt 2.6.2). Dabei konnte festgestellt werden, unabhängig von der Menge der Pastenspur bzw. der Pastenspurbreite ( $250\text{ }\mu\text{m}$  –  $600\text{ }\mu\text{m}$ ), dass bei einer Temperatur von ca.  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  immer eine vollständigen Isolation stattgefunden hat. Die gemessenen Widerstände waren bei vollständiger Isolation größer als  $2\text{ k}\Omega$  oder sie betrugen  $16\text{--}20\text{ }\Omega$ , was auf eine sehr geringe Ätzung hindeutete und somit ein Maß für fehlende Isolation war. Der Emitter auf dem Wafer selbst hatte einen Widerstand von ca.  $14\text{--}18\text{ }\Omega$ . Die sehr dünnen Ätzspuren von ca.  $250\text{ }\mu\text{m}$  konnten allerdings nicht mit dem 4-Punkt-Widerstands Messgerät vermessen werden.

#### 4.2.4 Erscheinungsbild der aktivierten Pastenspur

Ein weiteres Kriterium für die Bewertung des Kantenisolationsprozesses ist das Aussehen der aktivierten Pastenspuren. Sehr auffällig waren die farbliche Veränderung sowie die Form der Pastenspur nach der Anregung. Wie schon in den Vorversuchen festgestellt, verfärbt sich die KOH-Spur während der Aktivierung. Während die Pastenspur nach dem Auftrag auf dem Waferrand noch transparent ist, verfärbt sie sich während der Laseraktivierung, je nach Laserparametern, weiß-gelblich bis schwarz. Das vorige Kapitel zeigt, welche Temperatur während des Anregungsprozesses vorherrscht. Je höher die Temperatur, desto dunkler wurde die Paste. Wie schon im Kapitel davor beschrieben, bringt die Anregung der Paste bei höheren Temperaturen den Nachteil des erhöhten Waferbruchs mit sich. Ein weiterer Nachteil ist, dass die angeregte Paste bei einer Temperatur von ca.  $300^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$ , je nach Menge der Ätzpaste, nicht mehr als geschlossene Pastenspur vorliegt. Die Paste zieht sich zum Teil zu Kügelchen bzw. kleinen Stücken zusammen (Abb. 4-6). Teilweise „wanderte“ angeregtes „KOH-haltige Material“ während der Wechselwirkung mit dem Laserstrahl (Abb. 4-7). Auch an den Stellen, an denen die Paste gewandert war, kam es zur Ätzung des Emitters.

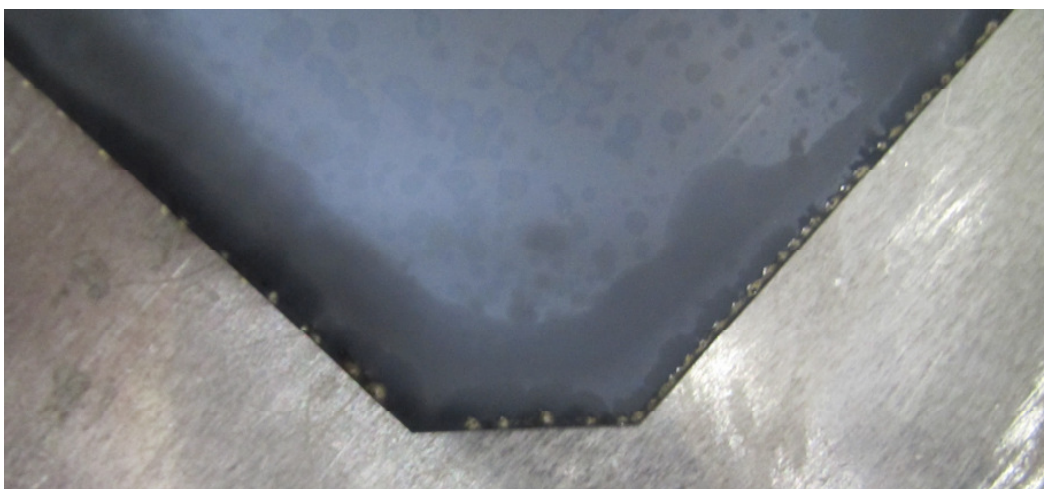


Abb. 4-6 Pastenspur nach der Anregung ( $I = 1500\text{ W/cm}^2$ ,  $v = 70\text{ mm/s}$ )





**Abb. 4-7 Pastenspur nach der Anregung ( $I = 2500 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 140 \text{ mm/s}$ )**

Da die Pastenspur bei höheren Intensitäten bzw. Temperaturen nicht mehr linienförmig vorliegt wird auch der nachfolgende Prozess, die aktivierte Paste zu verdampfen, kompliziert. Der Wafer wird dadurch an den Stellen ohne Paste nur unnötigen thermischen Belastungen ausgesetzt. Dies kann wiederum zu einem erhöhten Waferbruch führen. Experimentell wurde diese These anhand der Wafer von SOLARTEC bewiesen. Diese Wafer scheinen eine spezielle Oberfläche zu besitzen, in der die Laserstrahlung scheinbar besser eingekoppelt werden kann als bei den anderen Wafers von anderen Herstellern (z.B.: Bosch). Diese Eigenschaft lässt sich anhand der unterschiedlichen Oberflächentexturen erklären. Schließlich war es möglich die Wafer mit einer Intensität von nur  $3000 \text{ W/cm}^2$  und einer Ablenkgeschwindigkeit von  $200 \text{ mm/s}$  zu schneiden, sofern die KOH-Paste, nicht durch den Laserstrahl getroffen wurde (Abb. 4-8). Auf dem Bild ist eine Ecke eines SOLARTEC-Wafers zu sehen. Der Laserstrahl fuhr mit den oben genannten Parametern über die Pastenspur (ca.  $1 \text{ mm}$  vom Rand) und ein zweites Mal ca.  $5 \text{ mm}$  nach innen versetzt. Die Pastenspur wurde beim ersten Umlauf aktiviert (äußere helle Spur) und beim zweiten Umlauf wurde der Wafer, da an der Stelle keine Paste vorhanden war, mit dem Laserstrahl durchgeschnitten (innerer Spur). Dies war mit den Wafers von Bosch nicht möglich. Sie zeigten keine Reaktion bei so geringen Intensitäten und gleichzeitig hohen Ablenkgeschwindigkeiten.



**Abb. 4-8 SOLARTEC-Wafer ( $I = 3000 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 200 \text{ mm/s}$ )**

Bessere Ergebnisse wurden durch geringere Intensitäten, im Bereich von  $1000 - 2500 \text{ W/cm}^2$  bei einer Ablenkgeschwindigkeit von ca.  $100-180 \text{ mm/s}$  erzielt (Abb. 4-9). Die Spur verfärbte

sich während der Aktivierung und behielt ihre Form und Verteilung bei, was vor allem auf das Aussehen der Ätzspur einen Einfluss hatte. Während der Anregung konnten immer wieder Spritzer beobachtet werden. Abhängig von den Parametern Intensität, Ablenkgeschwindigkeit sowie der aufgetragenen Menge der Paste konnten diese Spritzer teilweise reduziert, aber nicht komplett verhindert werden. Problem dabei ist die Anregungstemperatur, welche mindestens 270 °C (bei einem Emissionskoeffizient von 0,98) betragen muss (siehe Abschnitt 4.2.3) um eine vollständige Isolation zu erreichen. Bei einer schlagartigen Erwärmung der Paste, verdampfen die Lösungs- und Bindemittel (siehe Abschnitt 4.1), wodurch geringe Teile der Paste mitgerissen werden und dadurch die Spritzer entstehen.



**Abb. 4-9 Pastenspur nach der Anregung (2000 W/cm<sup>2</sup>, v = 150 mm/s)**

#### **4.2.5 Thermische Belastung**

Aufgrund der starken Erwärmung der Paste durch Absorption der Laserstrahlung wurde auch der Wafer sowie die Luft darunter erwärmt. Dabei verformte sich der Wafer während des Isolationsprozesses. Die warme Luft unterhalb des Wafers entwich nur langsam, so dass der Wafer auf einer Seite immer etwas höher stand, bis er sich wieder langsam absenkte. Die Höhe hing besonders von den Parametern Intensität und der Ablenkgeschwindigkeit ab, welche maßgeblich für die generierten Temperaturen verantwortlich waren. Das war auch ein Grund dafür, warum es bei höheren Intensitäten bzw. langsameren Ablenkgeschwindigkeiten zum Abplatzen des Waferrandes und somit zum Waferbruch gekommen ist. Abhilfe würde da zum Beispiel eine Auflageplatte mit vielen Löchern, in denen die Luft entweichen kann, schaffen.

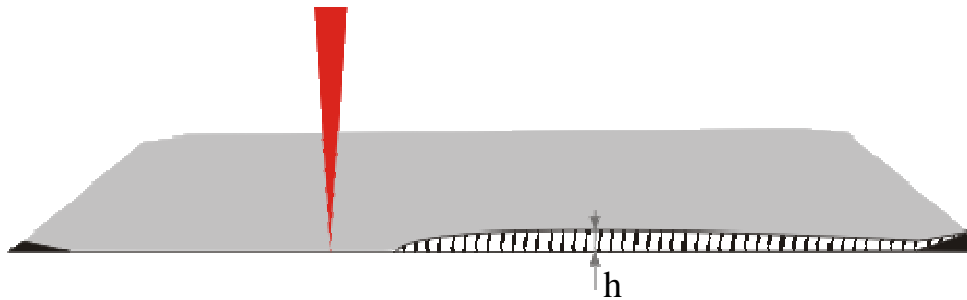


Abb. 4-10 Verformung des Wafers während der Laserbehandlung

#### 4.2.6 Erscheinungsbild der Ätzspuren

Nach dem Aktivieren der KOH-Paste mittels  $\text{CO}_2$ -Laser wurde die Paste mit DI-Wasser abgespült. Je nach Wahl der Laserparameter waren die Spuren deutlich sichtbar. Bei zu hoher Ablenkgeschwindigkeit bzw. geringeren Intensitäten konnte man schon an der Verfärbung der KOH-Paste sehen, dass es zu keiner bzw. nur zu einer schwachen Ätzung gekommen ist. Dagegen kam es bei höheren Intensitäten und geringeren Ablenkgeschwindigkeiten zu stärkeren Ätzungen, was am Kontrast der Ätzspuren zum Substrat ersichtlich war. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, zog sich die Paste bei gewissen Parametern zusammen. Dies hatte zumindest keinen Einfluss auf die Isolation der Wafer, denn auch an den Stellen, an denen keine Paste mehr zu sehen war, konnte man eindeutige Ätzspuren erkennen. Dafür hinterließen die zusammen gezogenen „KOH-Anhäufungen“ kreisrunde „Ätz-Stellen“. Wurde die Paste so angeregt, dass das Material wie im Bild 4-9 gleichmäßig am Waferrand verteilt blieb, konnte eine gerade Ätzspur erzeugt werden (Abb. 4-11).



Abb. 4-11 Ätzspur, im Vergleich Bosch-Wafer ( $I = 2000 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 110 \text{ mm/s}$ , links) und Wafer von SOLARTEC ( $I = 2500 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 160 \text{ mm/s}$  rechts)

Sehr auffällig war, dass keine durchgängigen Ätzspuren am Waferrand erzeugt werden konnte, weder mit den Wafern der Firma SOLARTEC noch mit den Wafern von Bosch. In der Ätzspur kam es immer wieder zu wenigen Unterbrechungen. Es fehlten zumeist wenige Teilstücke bzw. immer eine komplette Seite eines Waferrandes (Abb. 4-12). Durch visuelle Begutachtung der angeregten Pastenspur war erkennbar, dass die Paste um den gesamten Waferrand angeregt wurde. Aufgrund dieser Problematik wurde die Pastenspur erst 0,5 mm, danach 1 mm und zum Schluss 5 mm nach innen versetzt. Bei einem Abstand von 0,5 mm war es, wenn auch nicht immer, möglich eine vollständige Ätzspur um den Wafer herum zu

erzeugen. Da dies aber nicht sehr oft gelang, wurde die Spur um einen Millimeter nach innen versetzt. Vor allem die Solar-wafer von Bosch konnten so häufiger vollständig isoliert werden. Es gab aber auch noch viele Bosch-Wafer mit denen es nicht möglich war. Dagegen konnten nach wie vor nur wenige Wafer von SOLARTEC isoliert werden. Aufgrund dessen, dass der Emitter auf der Rückseite der SOLARTEC-Wafer 5 mm vom Rand noch vorhanden ist, wurde dementsprechend die Paste auch 5 mm vom Rand aufgetragen. Dadurch konnten auch die SOLARTEC-Wafer komplett isoliert werden, auch wenn es noch vereinzelt Wafer gab, bei denen eine Seite der Isolation fehlte. Vermutet wurde, dass sich eine nm-dicke Schicht Siliziumnitrid abgeschieden hat. Die Schicht verhindert den Elektronenaustausch zwischen dem Emitter und der Ätzpaste wodurch die Reduktion und Oxidation zum Erliegen kommt. Dies würde dann zu einem Ätzstopp führen bzw. es findet erst gar keine Ätzung in der Emitterschicht statt. Siliziumnitrid lässt sich nicht mit einer Base ätzen, wodurch es trotz angeregter KOH-Paste auch zu keiner Reaktion kommt.

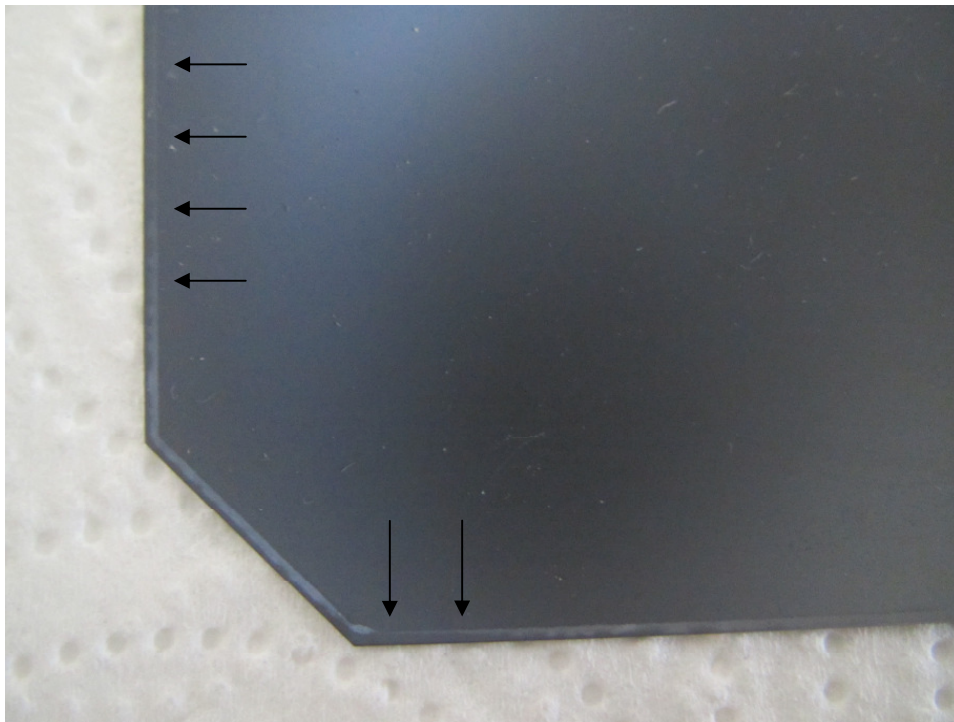


Abb. 4-12 Fehlende Ätzspur ( $I = 2000 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 100 \text{ mm/s}$ )

#### 4.2.7 Schlussfolgerung

Die meisten Parameter führten zur vollständigen Ätzung des Emitters. Bei höheren Geschwindigkeiten wurde die Ätzung schlechter, was man zu einem am Kontrast der Ätzspur erkennen konnte und zum anderen auch aus der Widerstandsmessung hervorgeht. Bei niedrigeren Ablenkgeschwindigkeiten kam es oft zum erhöhten Waferbruch, da die Einwirkzeit des Laserstrahls zu hoch war. Mit steigender Intensität konnte die Ablenkgeschwindigkeit, bei gleichbleibender Isolation, erhöht werden. Bei einer Intensität von  $2750 - 3000 \text{ W/cm}^2$  kam es zum erhöhten Waferbruch. Die Parameter wurden auf verschiedenen Wafer getestet, dabei gab es wenige die dabei zu Bruch gingen. Dies gilt auch



für Ablenkgeschwindigkeiten von mehr als 180 mm/s. Ziel war es die Wafer mit größtmöglicher Ablenkgeschwindigkeit des Laserstrahls vollständig zu isolieren. Die besten Ergebnisse, bei vollständiger Kantenisolation und ohne Waferbruch wurden mit einer Intensität von ca. 2000 - 2500 W/cm<sup>2</sup> bei einer Höchstgeschwindigkeit von ca. 150 – 180 mm/s erreicht (Abb. 4-13). Wie schon oben erwähnt, bedeutet die Kennlinie Waferbruch nicht gleich, dass der Wafer mit den darüber liegenden Laserparametern bricht. Nur die Wahrscheinlichkeit nimmt zu, dass diese während des Anregungsprozesses zu Bruch gehen. Es wurden diesbezüglich Versuche bis 6000 W/cm<sup>2</sup> und Ablenkgeschwindigkeiten bis 200 mm/s durchgeführt. Auch da gab es Wafer die diesen Prozess standgehalten haben. Die Isolationskennlinie ist dagegen genauer. Sie spiegelt die Parameter wieder, bei der in etwa eine Temperatur von ca. 270 °C durch Absorption der Laserstrahlung durch die Paste erzeugt wurde, wie schon in Abschnitt 4.2.3 zuvor erwähnt. Während der Optimierung des Prozesses konnte eine minimale Ätzspurbreite von 250 – 300 µm auf den Wafern der Firma Bosch erzeugt werden.

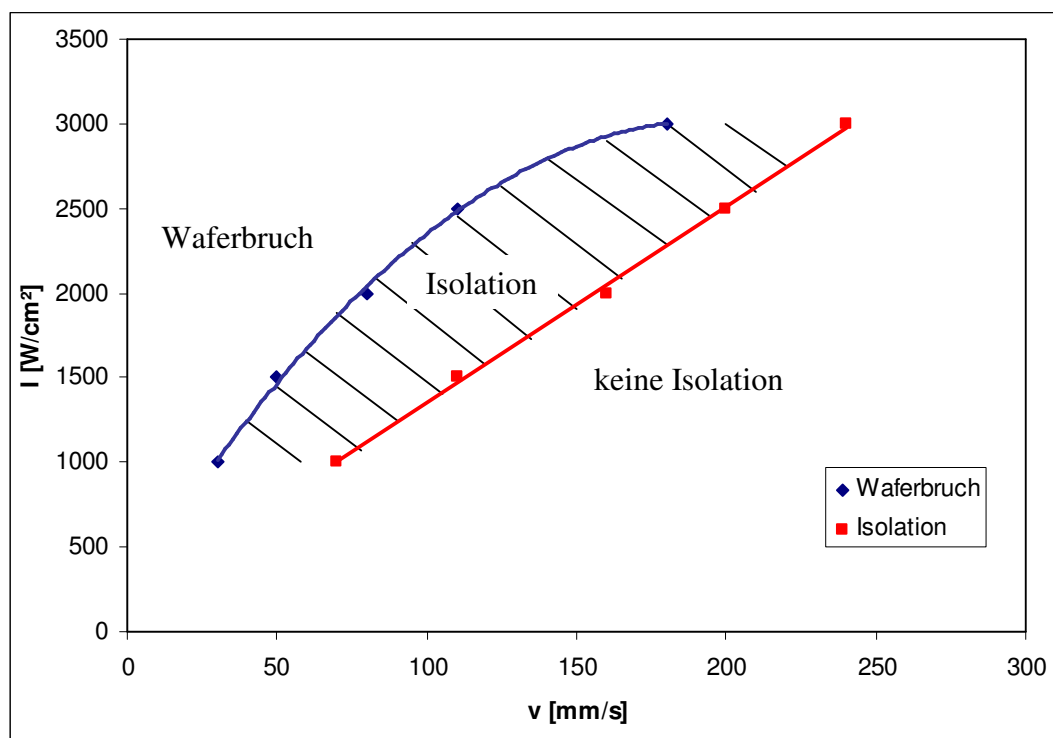


Abb. 4-13 Vollständige Isolation in Abhängigkeit der Laserparameter Intensität und Geschwindigkeit

### 4.3 Abtrag der Reaktionsprodukte

Ziel war es, nach der Aktivierung der KOH-Paste, die restliche Paste und das entstandene Kaliumsilikat mit dem CO<sub>2</sub>-Laser wieder abzutragen. Dies sollte durch Verdampfen mit dem Laser erfolgen. Um das Vorhaben zu realisieren, wurde eine geringe Menge Ätzpaste (ca. 6,5-7 mg entspricht in etwa 110 µg/cm) auf einen Wafer aufgetragen und anschließend mit geeigneten Laserparametern, ermittelt aus den vorhergehenden Versuchen, angeregt (Tab.

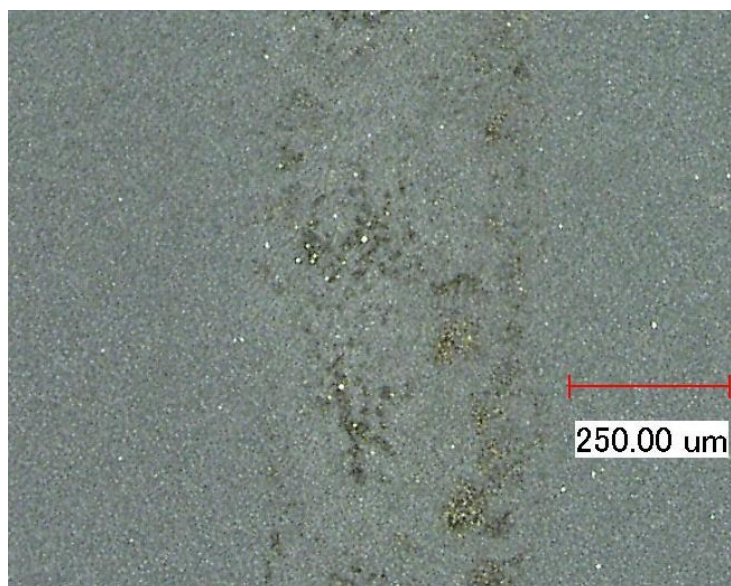
4-1). Durch ein zweites Abfahren der Pastenspurs mit dem Laser sollte diese verdampft werden.

Leistung	80 W
Intensität	2000 W/cm <sup>2</sup>
Ablenkgeschwindigkeit	150 mm/s

**Tab. 4-2 Laserparameter für die Anregung der KOH Spuren vor dem Verdampfen**

#### 4.3.1 Erscheinungsbild nach dem Verdampfen

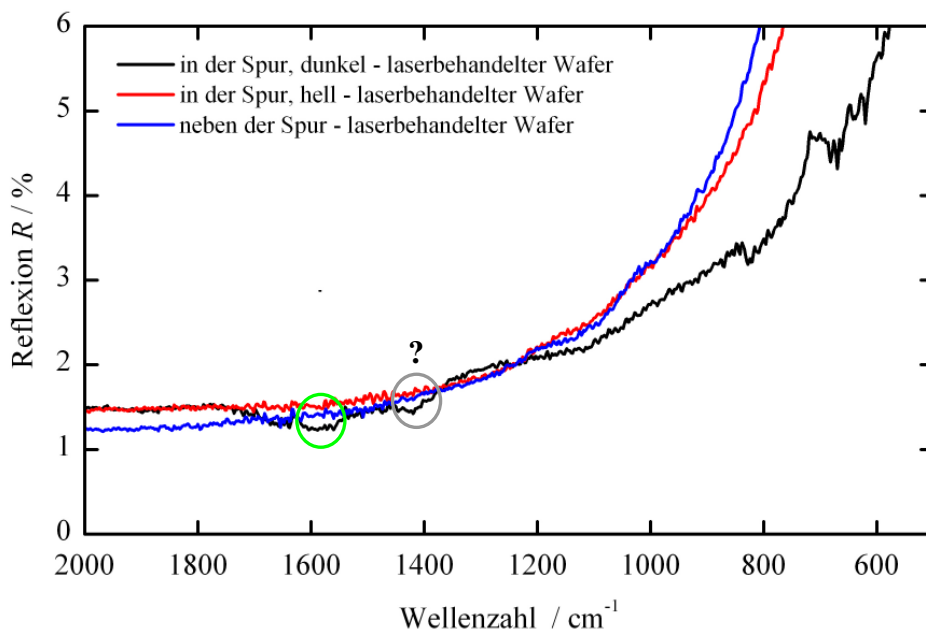
Um die Reste zu verdampfen, wurde die Leistung des Lasers und somit die Intensität auf ca. 10.000 W/cm erhöht. Eine Ablenkgeschwindigkeit von mindestens 500 mm/s war notwendig, damit die Wafer nicht zersplitterten. Die dabei entstandenen Temperaturen, gemessen mit einer Thermokamera, betrugen in etwa 500 °C. Vergleicht man die Temperatur mit denen im Abschnitt 4.1.2 dargestellten Diagramm (Abb. 4-1 und Abb. 4-3), dann reichen diese nicht aus um das Kaliumsilikat und KOH vollständig zu verdampfen. Tatsächlich sind geringe Rückstände in der Spur zurückgeblieben (Abb. 4-14). Allerdings waren diese kaum mit dem bloßen Auge zu erkennen. Gleiche Ergebnisse wurden auch mit höheren Intensitäten sowie mehreren Umläufen erzielt. Aufgrund der geringen Menge der Rückstände war es nicht möglich diese gravimetrisch zu bestimmen, da die Waage eine Genauigkeit von 100 µg aufwies. Die Menge der Rückstände wird auf ca. 10 µg pro Wafer geschätzt.



**Abb. 4-14 Rückstände in der Ätzspur (Aufnahme mit einem Lichtmikroskop)**

Die Rückstände wurden mit einem FTIR-Reflexionsspektrometer Spectrum 2000 der Firma PerkinElmer (siehe Abschnitt 2.6.3) auf ihre Zusammensetzung untersucht. Aufgrund der geringen zu untersuchenden Rückstände sind auch die Intensitäten der Spektren nicht sehr stark ausgeprägt, was eine Zuordnung sehr schwierig macht. Dennoch sind die Wellenzahlen bekannt, bei denen OH-Ionen und Silikat-Ionen ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) absorbieren. Für die OH-Ionen

entspricht das die Wellenzahlen  $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$  und für die Silikat-Ionen  $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ,  $790\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . In dem Spektrum (Abb. 4-15) ist eine Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  gut zu erkennen. Nun ist dies allerdings nur ein Nachweis für OH-Ionen und nicht direkt ein Nachweis für einen ganz bestimmten Stoff. So können die OH-Ionen auch vom Wasser sein. Bei einer Temperatur von über  $200\text{ °C}$  kann man davon ausgehen, dass kaum noch Wasser vorhanden sein sollte (siehe Abschnitt 4.2.3). Eine andere Möglichkeit wäre, dass noch Reste von dem Silikatkomplex  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  übrig geblieben sind, welche sich nicht in der alkalischen Lösung aufgelöst haben. Am wahrscheinlichsten ist es, was die anderen Stoffe jedoch nicht vollkommen ausschließt, dass die OH-Ionen ein Indiz für Reste der aktivierten KOH-Paste ist. Damit hätte man allerdings noch Rückstände eines ätzenden Mediums auf der Oberfläche der Wafer. Absorptionsbanden von  $\text{SiO}_x$ -Gruppen, wie dem Kaliumsilikat sind nur schwach ausgeprägt, was auf eine noch geringere Menge als die OH-Ionen schließen lässt. Offen bleibt noch die Absorptionsbande bei der Wellenzahl  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Die Wellenzahl könnte auf Carbonat, wie das Propylencarbonat, hinweisen, welches oft in Lösemitteln Verwendung findet [20]. Dies würde die Aussage bestätigen, dass Reste von der thermisch aktivierten Ätzpaste vorhanden sind. Eine genauere Bestimmung der Elemente und deren Bindungsart würde eine Röntgenphotoelektronenspektroskopische-Messung (XPS) bringen.



**Abb. 4-15 IR-Spektrum der Ätzhückstände**

Um zu sehen, welchen Einfluss das „Verdampfen“ auf die Ätzspuren hatte, wurden die Reste zum Teil wieder mit DI-Wasser abgespült. Danach konnte man deutliche Ätzpunkte (Abb. 4-16) in der Ätzspur feststellen, ähnlich der Ätzspuren welche mit höheren Intensitäten angeregt worden sind. Das lässt schlussfolgern, dass die Paste nur angeregt und kaum verdampft wurde.

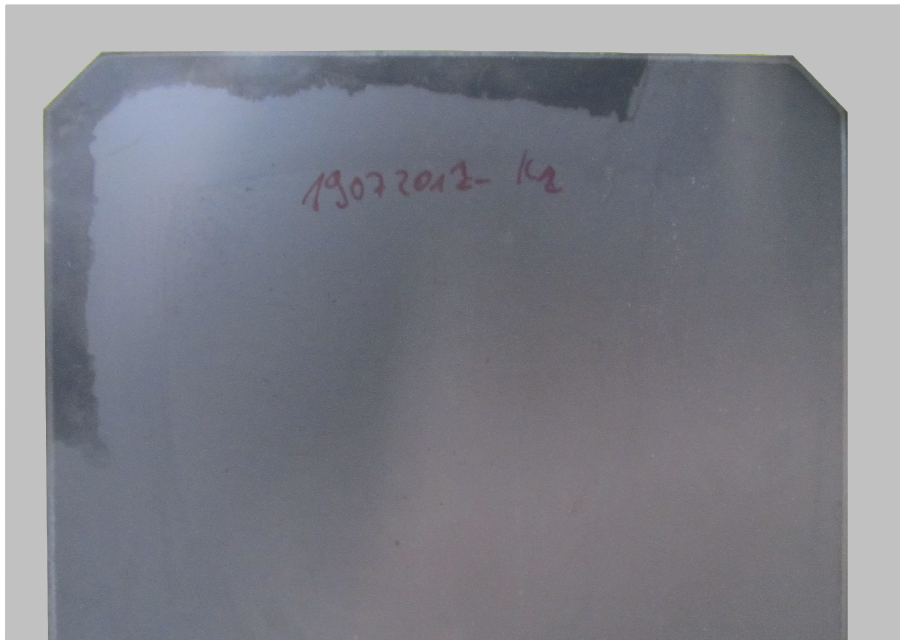


**Abb. 4-16 Ätzspur nach dem Verdampfen (Reste mit DI-Wasser abgespült)**

#### **4.3.2 Problem der KOH-Ausweitung**

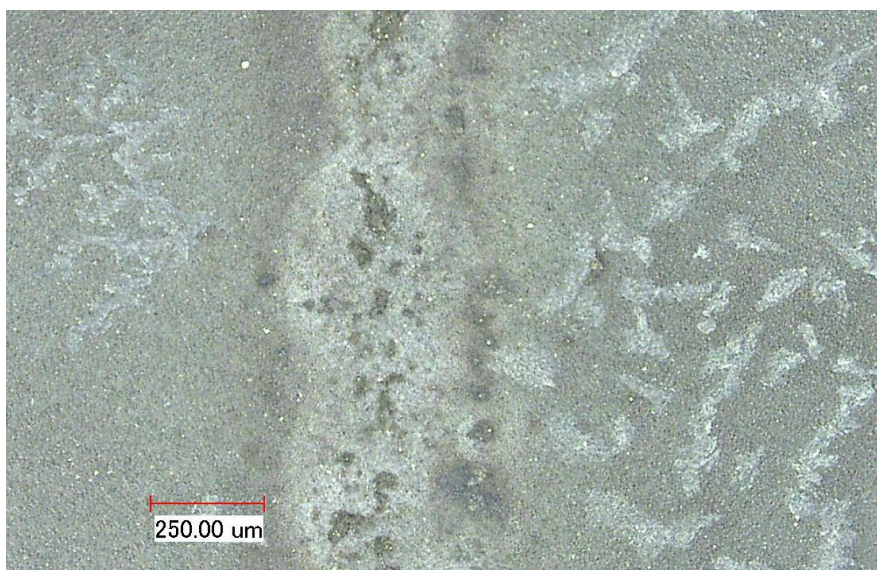
Nicht nur das Kaliumsilikat in der Spur konnte nicht vollständig entfernt werden. Während des Pastenauftrags konnte man immer wieder beobachten, wie das Lösungsmittel von der Spur auf (Abb. 4-9) den Wafer lief. Dadurch wurden geringe KOH-Reste mitgenommen, welche sich auf den Wafer neben der Spur verteilten und nicht mit einem CO<sub>2</sub>-Laser verdampft werden konnten. Wie sich das im weiteren Verlauf auf den Wafer auswirkt, sollte der Wafer K2 zeigen. Bei diesem Versuch wurde die Paste am Rand des Wafers mit dem Standardparametersatz (siehe Tab. 4-2) angeregt und anschließend versucht mit dem Laser wieder abzutragen. Danach wurde die eine Hälfte des Randes abgespült und die andere Hälfte belassen. Der Versuch des Abtrages erfolgte mit einer Laserintensität von ca. 10.000 W/cm<sup>2</sup> und einer Ablenkgeschwindigkeit von 500 mm/s, wobei die Spur dreimal mit diesen Parametern abgefahren wurde. Mit bloßem Auge konnte man kaum noch Rückstände erkennen. Anschließend wurde der Wafer ca. 24 h liegen gelassen. Der Einfluss durch das Breitlaufen des Lösungsmittels lässt sich in der Abb. 4-17 ganz gut erkennen. Die Rückstände, welche auf dem Bild zu sehen sind, konnten mit DI-Wasser nicht mehr entfernt werden.





**Abb. 4-17** Geätzte Waferränder im Vergleich, oben links nicht abgespült

Durch das Ausweiten des Kaliumhydroxids sind mit der Zeit kleine „Ätzkapillaren“ in Nähe der Ätzspur entstanden (Abb. 4-18). Inwiefern das einen Einfluss auf die Solarzellenparameter hat, soll im Abschnitt 4.4.3. kurz erläutert werden.



**Abb. 4-18** „Ätzkapillaren“ neben der eigentlichen Ätzspur (Anregung mittels Standardparametersatz siehe Tab. 4-2, Verdampfung: 3 Umläufe,  $I = 10.000 \text{ W/cm}^2$ ,  $v = 500 \text{ mm/s}$ , nach ca. 24 h)

### 4.3.3 Schlussfolgerung

Es konnten weder das Kaliumsilikat noch die restliche KOH-Paste vollständig mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser verdampft werden. Allerdings bestand die Möglichkeit, mit einem bzw. mehreren Umläufen des Laserstrahls die Rückstände zu reduzieren, aber nie komplett zu beseitigen.

## 4.4 Ergebnisse der kantenisolierten Solarwafer und fertig prozessierten Solarzellen

Um zu sehen wie sich das entwickelte Verfahren auf die Kennzahlen der Solarzellen auswirkt, wurden diese einer Lebensdauerermessung unterzogen sowie die I-U-Kennlinie und Solarzellenparameter ermittelt.

### 4.4.1 Lebensdauerermessung

Wie die Bilder (Abb. 4-19 und Abb. 4-20 zeigen, sind die Gebiete der Kantenisolation deutlich zu erkennen). Die Ladungsträger-Lebensdauer (LTLD) in der Spur ist wesentlich geringer als auf der Waferfläche. Deshalb ist davon auszugehen, dass der Wafer an diesen Stellen erfolgreich isoliert wurde. Diese Annahme würde sich auch mit den Ergebnissen aus der 4-Punkt-Widerstandsmessung bestätigen lassen. Weiterhin sind schlecht isolierte Gebiete gut lokalisierbar (siehe Rand von Abb. 4-20). De Weiteren wurde mit Pfeilen auf atypische Strukturen verwiesen. Diese stimmten vor allem mit den Verunreinigungen bzw. Beschädigung auf der Rückseite überein, welche zumeist visuell schon zu sehen waren. Die Ergebnisse aus den Vorversuchen, dass neben der geätzten Spur die Ladungsträgerlebensdauer leicht erhöht ist, konnte diesmal nicht nachgewiesen werden.

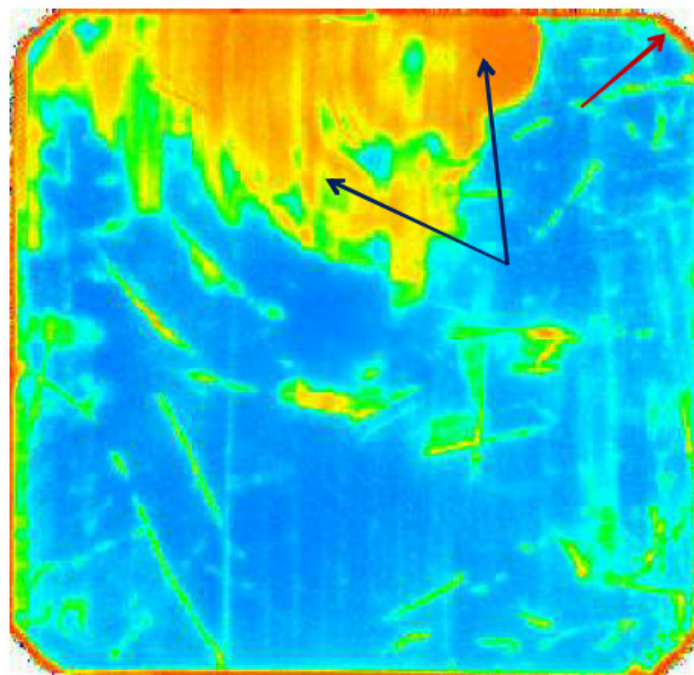


Abb. 4-19 Ladungsträgerlebensdauer-Abbildung nach der Kantenisolation

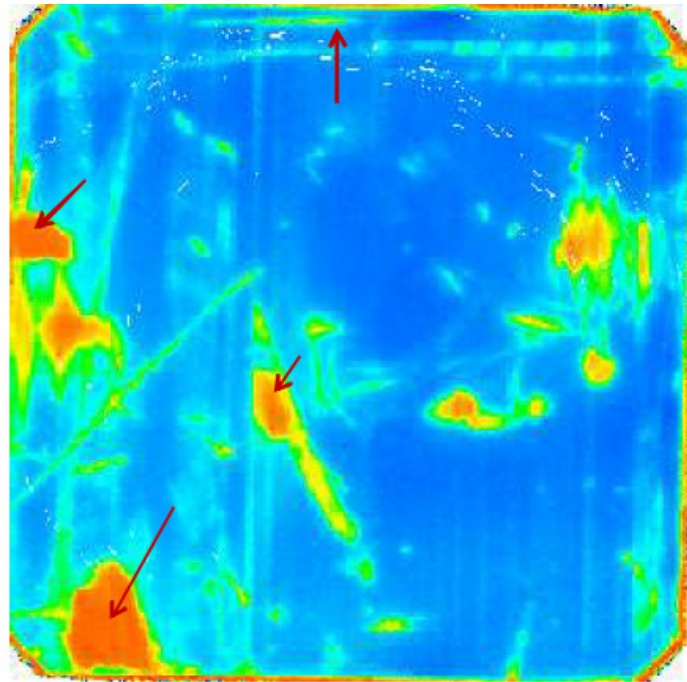


Abb. 4-20 Fehlende Ätzspuren (gleicher Wafer wie Abb. 4-12)

Der Vorgang des Verdampfens hat keine weiteren Einflüsse auf die Ladungsträgerlebensdauer (siehe Anhang A2, Wafer K1 und K2). K1 und K2 sind Wafer, bei denen die Ätzpaste mit dem Standardparametersatz (Tab. 4-2) angeregt und danach mit unterschiedlichen Parametern (siehe Anhang A1) verdampft wurde. Weitere Topogramme sind im Anhang A2 zum Vergleich der unterschiedlichen Parameter zur Anregung der Paste beigelegt. Ein Unterschied kann in Abhängigkeit der Laserparameter nicht festgestellt werden. Alle untersuchten Proben weisen in der Ätzspur, abgesehen von den Stellen der fehlenden Ätzspur, eine wesentlich geringere Ladungsträgerlebensdauer auf.

#### 4.4.2 Nachweis der lokalen fehlenden Kantenisolation

Wie schon im Abschnitt 4.2.6 erwähnt, war eine Vermutung, dass sich auf der Rückseite der Wafer am Rand eine dünne (kleiner 30 nm)  $\text{SiN}_x$ -Schicht befindet, welche verhindert, dass der Emitter geätzt wird. Ein Nachweis dafür ist ein Ätzversuch mit HF-Säure. Wafer mit fehlenden Ätzspuren wurden für 10 s, 30 s und 60 s in eine 5%ige HF-Säure getaucht. Nach Herausnehmen der Wafer war auf der Vorderseite eine farbliche Veränderung der  $\text{SiN}_x$ -Schicht zu erkennen, was darauf hindeutete, dass mehrere 10 nm  $\text{SiN}_x$  geätzt wurden. An den fehlenden Stellen der Ätzspur selbst konnte man während des Ätzens nichts erkennen. Anschließend wurde an diesen Stellen wieder KOH-Paste manuell aufgetragen und mittels Heizplatte bei 250 °C thermisch aktiviert. Nach dem Abspülen mit DI-Wasser konnte man eine deutliche Ätzung im Bereich der fehlenden Ätzspuren erkennen.





**Abb. 4-21 Ätzspur nach HF-Behandlung**

#### **4.4.3 Solarzellenparameter**

Die kantenisolierten Wafer wurden zur weiteren Charakterisierung zu der Firma SOLARTEC geschickt. Um die Wafer zu vermessen, wurden diese zu kompletten Solarzellen prozessiert. Da wenige Wafer 5 mm vom Rand isoliert waren, wurden auf diese auch kürzere Al-Leiterbahnen aufgedruckt. Dabei hatten die Ausweitungen der Ätzungen auf den Wafer K2 (siehe Abschnitt 4.3.2) keinen Einfluss auf das Bedrucken der Aluminium-Leiterbahnen. Wie schon in Abschnitt 2.5 erwähnt, ermittelte SOLARTEC den Wirkungsgrad, den Füllfaktor sowie die Leistung am maximal Power Point von den Solarzellen. Aber auch der Reihen- und Serienwiderstand wurde bestimmt. Die Messergebnisse sind im Anhang A3 beigefügt. Die vermessenen Referenzzellen wurden durch mechanisches Schleifen, eine Labormethode für die Kantenisolation, Solarzellen an den Kanten isoliert. Betrachtet man die Ätzpasten isolierten Wafer, dann sind die Parameter wie Wirkungsgrad, Füllfaktor und Leistung deutlich geringer gegenüber den Referenz-Wafern. Vor allem die SOLARTEC Wafer haben einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad, der sogar unter 15 % im Durchschnitt liegt (siehe Anhang A3).

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Bachelorarbeit war es die Machbarkeit der Kantenisolation von industriell hergestellten Solarwafern anhand des innovativen Prozesses der Laseraktivierung von KOH-basierten Ätzpasten möglichst Material sparend zu untersuchen. Zuzüglich zu der vollständigen Kantenisolation der Solarwafern, sollte auch die Möglichkeit der Verdampfung von Restpaste und Ätzprodukten ermittelt werden. Experimentell wurde kommerziell erhältliche Ätzpaste „Isishape SiD“ der Firma Merck mittels Dispenser nah am Waferrand aufgetragen, welche anschließend mit einem CO<sub>2</sub>-Laser thermisch aktiviert wurde. Dadurch konnte der Emitter auf der Rückseite von Solarwafern geätzt werden. Die Möglichkeit des Verdampfens der angeregten KOH Paste sowie der Reaktionsprodukte war mit dem verwendeten CO<sub>2</sub>-Laser nicht möglich. Jedoch konnte man die Rückstände deutlich verringern.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit das neu entwickelte Verfahren auf monokristalline Silizium-Wafer der Firma Bosch sowie SOLARTEC angewandt. Optimale Laserparameter für die Aktivierung der Paste waren Intensitäten von 2000 – 2500 W/cm<sup>2</sup> bei einer Ablenkgeschwindigkeit des Laserstrahls von 150 – 180 mm/s. Leider war es nicht möglich, die verwendeten Wafer möglichst nah am Waferrand vollständig zu isolieren, weil es immer wieder zu Unterbrechungen in der Ätzspur kam. Im Laufe der Versuche wurden bestimmte Waferstellen identifiziert, an denen keine Ätzspur erzeugt werden konnte. Der Grund dafür war eine parasitäre Abscheidung der SiN<sub>x</sub>-Antireflex- und Passivierungsschicht am Rand der Waferrückseite, die eine Redoxreaktion zwischen Emitter und Ätzpaste verhinderte. Dennoch konnten am restlichen Rand, an denen keine SiN<sub>x</sub>-Schicht anwesend war, deutliche Ätzspuren erzeugt werden. Anhand der Messung der Ladungsträgerlebensdauer und des Schichtwiderstandes konnte gezeigt werden, dass eine lokale erfolgreiche Kantenisolation der Wafern stattgefunden hatte. Die Zusammensetzung der auf den Wafern verbliebenen Rückstände nach dem Abtrag mit dem CO<sub>2</sub>-Laser konnten mittels FTIR-Spektroskopie nicht eindeutig identifiziert werden. Industriell hergestellte Solarwafer wurden anhand des neu entwickelten Laserverfahrens im Fraunhofer IWS kantenisoliert. Die Solarwafer wurden nach der Laserbehandlung unter industriellen Bedingungen fertig prozessiert und ihre elektrischen Parameter im Vergleich zu Referenzwafern ermittelt. Aufgrund der durch die parasitäre SiN<sub>x</sub>-Abscheidung bedingten unvollständigen Kantenisolation der Wafern, lieferten die elektrische Solarzellenparameter, der im IWS prozessierten Solarzellen, deutlich schlechtere Werte als die der Referenzzellen.

Weitere Optimierung des Prozesses soll in Zukunft stattfinden. Wesentlich für eine erfolgreiche Prozessierung ist eine vollständige Entfernung der parasitären SiN<sub>x</sub>-Schicht mit einem HF-Dip vor der Laseraktivierung der KOH-Pasten. Ein weiter möglicher Ansatz wäre die Durchführung der Kantenisolation vor der Abscheidung der Antireflex- und Passivierungsschicht auf der Wafervorderseite. Des Weiteren muss noch der Einfluss der Rückstände auf die Solarzellenparameter und weiteren Fertigungsschritte untersucht werden. Es soll ermittelt werden ob eine minimale Menge von Ätzresten kompatibel mit akzeptablen elektrischen Werten der Solarzellen ist.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 12.10.2012

---

David Haldan

# Anhang

## A1 Parameter für die Anregung der Ätzpaste

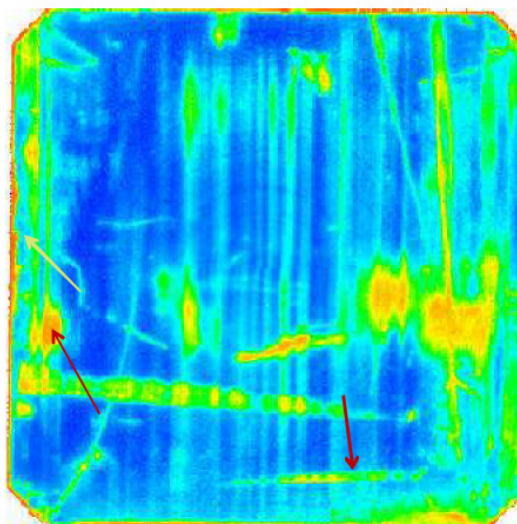
Parametersatz	v [mm/s]	P [W]	I [W/cm <sup>2</sup> ]
1	50	40	1000
2	60	40	1000
3	70	40	1000
4	80	40	1000
5	90	40	1000
6	100	40	1000
7	110	40	1000
8	120	40	1000
9	130	40	1000
10	140	40	1000
11	70	60	1500
12	80	60	1500
13	90	60	1500
14	100	60	1500
15	110	60	1500
16	120	60	1500
17	130	60	1500
18	140	60	1500
19	150	60	1500
20	160	60	1500
21	90	60	1500
22	100	80	2000
23	110	80	2000
24	120	80	2000
25	130	80	2000
26	140	80	2000
27	150	80	2000
28	160	80	2000
29	170	80	2000
30	180	80	2000
31	110	100	2500
32	120	100	2500
33	130	100	2500
34	140	100	2500
35	150	100	2500
36	160	100	2500
37	170	100	2500
38	180	100	2500
39	190	100	2500
40	200	100	2500
41	150	120	3000

42	160	120	3000
43	170	120	3000
Parametersatz	v [mm/s]	P [W]	I [W/cm <sup>2</sup> ]
44	180	120	3000
45	190	120	3000
46	200	120	3000
47	210	120	3000
48	220	120	3000
49	230	120	3000
50	240	120	3000

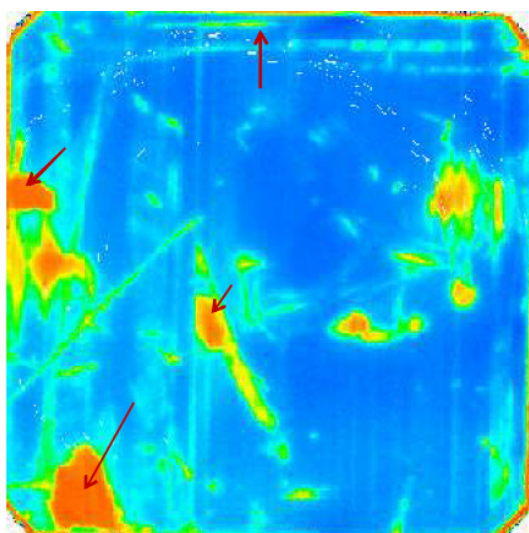
Wafer	Verdampfen			Verdampfen			
	v [mm/s]	P [W]	I [W/cm <sup>2</sup> ]	v [mm/s]	P [W]	I [W/cm <sup>2</sup> ]	n
K1	140	80	2000	1000	400	10.000	10
K2	140	80	2000	500	400	10.000	3

## A2 Topogramme der Ladungsträgerlebensdauer

Parametersatz 11

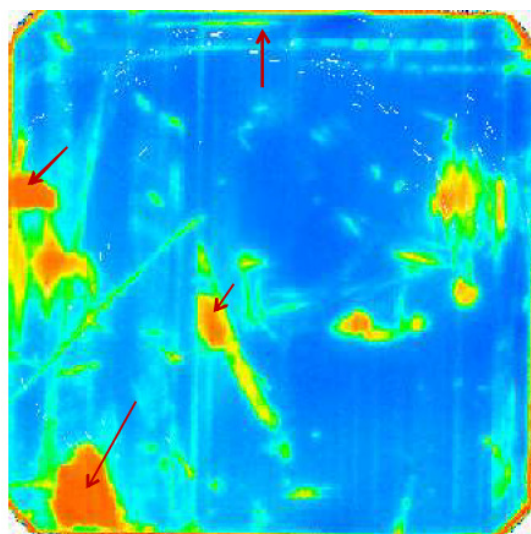


Parametersatz 22

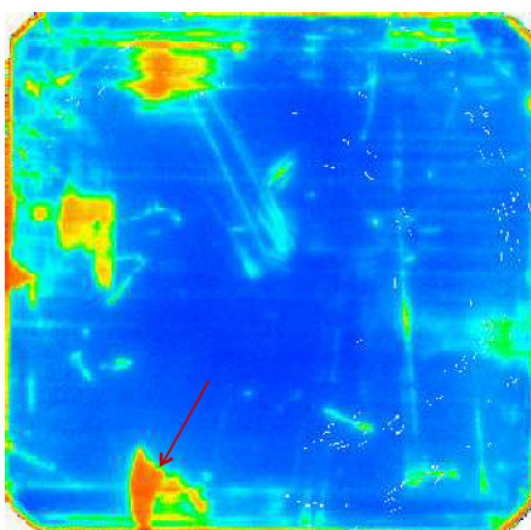




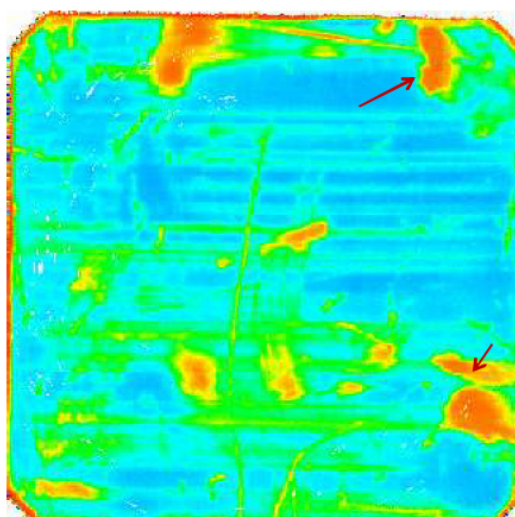
Parametersatz 23



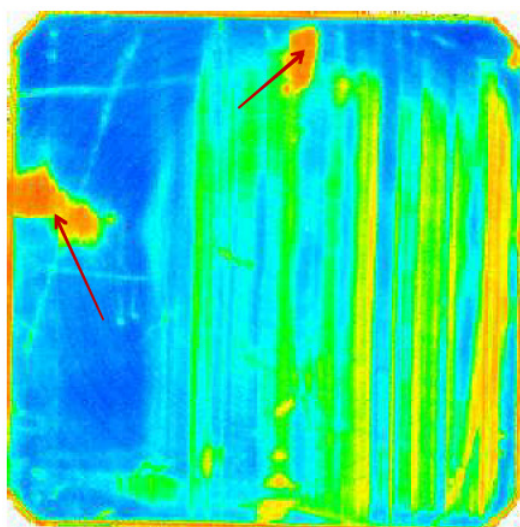
Parametersatz 34



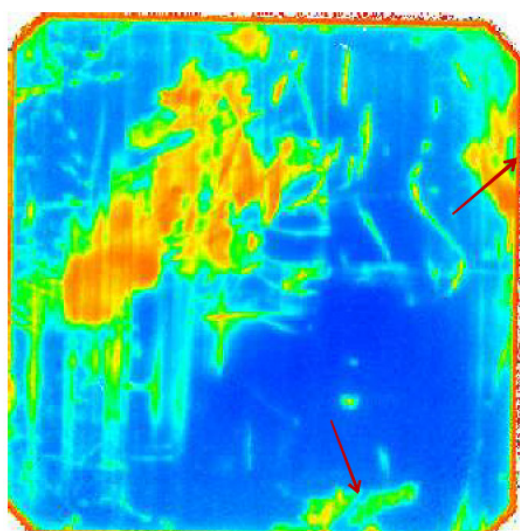
Parametersatz 42



Parametersatz K1



Parametersatz K2



### A3 Messergebnisse isolierter Solarzellen

#### Bosch-Wafer

Wafer	Parametersatz	I (bei 450 mV)	I <sub>K</sub> [mA]	U <sub>L</sub> [V]	I <sub>M</sub> [mA]	U <sub>M</sub> [V]	P <sub>MPP</sub> [mW]	FF	η	R <sub>S</sub> [Ω]	R <sub>SH</sub> [kΩ]
1	11	8,346	9,010	0,609	8,063	0,488	3,938	71,75	16,48	0,007	1,5
2	42	8,292	9,008	0,609	8,000	0,492	3,939	71,79	16,48	0,006	1,1
3	34	8,308	9,003	0,611	8,021	0,494	3,964	72,11	16,59	0,006	1,1
4	23	8,412	9,022	0,611	8,136	0,493	4,011	72,77	16,78	0,006	1,4
5	22	8,469	9,005	0,612	8,196	0,495	4,057	73,66	16,97	0,006	1,5
6	34	8,380	8,992	0,612	8,111	0,494	4,008	72,83	16,77	0,006	1,3
7	36	8,311	8,988	0,610	8,027	0,491	3,943	71,90	16,50	0,006	1,1
8	40	Waferbruch während der Lieferung									
9	K1	Waferbruch während des Bedruckens der Aluminium-Leiterbahnen									
10	K2	8,424	9,041	0,611	8,149	0,495	4,030	72,91	16,86	0,006	1,2
Mittelwert (außer 8,9)		8,368	9,009	0,611	8,088	0,493	3,986	72,466	16,679	0,006	1,277

Referenz-Wafer 1	8,782	9,100	0,612	8,478	0,493	4,180	75,00	17,49	0,006	6,0
Referenz-Wafer 2	8,798	9,067	0,614	8,516	0,496	4,226	75,93	17,68	0,006	5,3
Referenz-Wafer 3	8,852	9,082	0,613	8,569	0,496	4,251	76,31	17,79	0,006	6,8
Referenz-Wafer 4	8,791	9,091	0,613	8,500	0,496	4,214	75,59	17,63	0,005	6,2
Referenz-Wafer 5	8,821	9,068	0,614	8,531	0,496	4,235	76,06	17,72	0,005	6,1
Referenz-Wafer 6	8,792	9,109	0,613	8,487	0,494	4,196	75,15	17,56	0,006	5,2
Mittelwert (referenz)	8,811	9,083	0,614	8,521	0,496	4,225	75,81	17,68	0,006	5,9

## SOLARTEC-Wafer

Wafer	Parametersatz	I (bei 450 mV)	I <sub>K</sub> [mA]	U <sub>L</sub> [V]	I <sub>M</sub> [mA]	U <sub>M</sub> [V]	P <sub>MPP</sub> [mW]	FF	η	R <sub>S</sub> [Ω]	R <sub>SH</sub> [kΩ]
1	24	kleine Ecke am Wafer abgeplatzt									
2	26	4,495	5,404	0,612	4,470	0,493	2,203	66,55	14,83	0,010	0,7
3	34	4,179	5,155	0,616	4,151	0,493	2,048	64,46	13,79	0,011	0,9
4	36	3,831	5,045	0,612	3,824	0,491	1,877	60,75	12,64	0,012	0,7
5	36	4,433	5,404	0,616	4,378	0,501	2,191	65,78	14,76	0,010	0,5
6	38	4,180	5,347	0,613	4,147	0,498	2,065	62,99	13,91	0,010	0,4
7	26	4,674	5,473	0,613	4,680	0,487	2,281	68,00	15,36	0,011	0,8
8	36	4,485	5,422	0,616	4,451	0,497	2,210	66,17	14,88	0,010	0,6
Mittelwert (außer 1,3,4)		4,453	5,410	0,614	4,425	0,495	2,190	65,898	14,749	0,010	0,602

kürzere Leiterbahnen

kürzere Leiterbahnen

Referenz-Wafer 1	5,391	5,524	0,623	5,316	0,508	2,699	78,46	18,17	0,009	34,1
Referenz-Wafer 2	5,398	5,527	0,623	5,320	0,508	2,703	78,53	18,20	0,008	45,1
Referenz-Wafer 3	5,381	5,526	0,622	5,308	0,507	2,693	78,34	18,14	0,009	29,3
Referenz-Wafer 4	5,342	5,486	0,620	5,276	0,505	2,663	78,34	17,93	0,009	23,9
Mittelwert (referenz)	5,378	5,516	0,622	5,305	0,507	2,690	78,42	18,11	0,009	33,1

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Tepper; tepper@bsw-solar.de; Statistische Zahlen der deutschen Solarstrombranche (Photovoltaik); <http://www.solarwirtschaft.de/presse-mediathek/marktdaten.html>; Bundesverband Solarwirtschaft e.V. (BSW-Solar), August 2012
- [2] A. Goetzberger; B. Voß; J. Knobloch; *Sonnenenergie: Photovoltaik*; Teubner Studienbücher Physik; B.G. Teubner Stuttgart 1994
- [3] D. Birò; *Durchlaufdiffusion für die Photovoltaik*; Universität Freiburg 2003; Dissertation 2003
- [4] A. Mette; *New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells*; Universität Freiburg; Dissertation 2007
- [5] Gebr. Schmid GmbH; info(@)schmid-group.com; <http://www.schmid-group.com/de/photovoltaik/zelle/single-side-edge-isolation-%2B-psg-etching.html>
- [6] J. Rentsch; *Trockentechnologie zur Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen*; Universität Freiburg; Dissertation 2005
- [7] Asyntis GmbH, *Datenblatt des Plasmasystems "Pioneer No. 1"*, <http://www.asyntis.com>, (2004)
- [8] E. Schneiderlöchner; *Laserstrahlverfahren zur Fertigung Kristalliner Silizium Solarzellen*; Universität Freiburg Dissertation 2004
- [9] S. Spiekermann / B. Markowski Omron Electronics GmbH; info.de@eu.omron.com; <http://www.omron-semi-pv.eu/en/wafer-based-pv/front-end/laser-edge-isolation.html>
- [10] J. Rentsch; *Trockentechnologie zur Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen*; Universität Freiburg; Dissertation 2005
- [11] W. Menz; P. Bley; *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
- [12] H.-G. Wagemann; H. Eschrich; *Photovoltaik; Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*; 2.Auflage Vieweg und Teubner Verlag; Wiesbaden 2010
- [13] Freiberg Instruments. Manual and Documentation: MDP Laboratory Equipment; 2010
- [14] R. Ussath; *Bestimmung der Schichtdicke von Aluminium auf Siliziumoxid mit dem Vier-Spitzen-Messgerät VSM100*; Studienarbeit 2003
- [15] W. Grähler; *Simulationsrechnung zur FTIR-reflexionsspektroskopischen Charakterisierung von Schicht und Fasernsystemen*; Fraunhofer IRB Verlag 2002
- [16] J. Wunderwald; *Herstellung und Charakterisierung von AlO<sub>x</sub>-Passivierungsschichten für MWT-Solarzellen*; Technische Universität Dresden; Diplomarbeit 2011
- [17] T. Pernau; *Impulse für die industrielle Produktion kristalliner Siliziumsolarzellen*; Universität Konstanz; Dissertation 2003
- [18] J. Eichler; H. J. Eichler; *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendung*; 7. Auflage Springer Verlag; Berlin 2010
- [19] F.-W. Breitbarth, D. Berg, K. Dumke and H.-J. Tiller; *Investigation of the low pressure plasma-chemical conversion of fluorocarbon waste gases*; Plasma Chemistry and Plasma Processing 17 (1997) 39-57
- [20] Schutzrecht DE10200605192A1 (2008-08.05); Merck Patent GmbH; *Partikelhaltige Ätzpasten für Siliziumoberflächen und -Schichten*; Anmeldedatum 01.11.2006; Aktenzeichen: 102006050195

# Danksagung

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken die mich während der Bachelorarbeit unterstütz und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Hochschullehrer und Erstgutachter Herr Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Horst Exner für die Unterstützung und Betreuung in der Zeit meiner Bachelorarbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt der Frau Dr. rer. nat. Ines und der Frau Dipl. Ing. Elena Lopez für die Ermöglichung meiner Bachelorarbeit am Fraunhofer Institut für Werkzeug und Strahltechnik Dresden. Des Weiteren möchte ich mich bei beiden herzlichst für die Betreuung während der Zeit am IWS, der zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen während der Bearbeitung meiner Bachelorarbeit sowie der inhaltlichen Korrekturen in meiner Arbeit bedanken.

Beim Herrn Dipl. Ing. Frank Benner bedanke ich mich für die Lebensdauermessungen der Proben sowie deren zahlreichen Diskussionen der Ergebnisse.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich beim Herrn Dr. Ales Poruba für die Vermessung der Solarwafer und deren Beiträge zur Lösungsfindung während meiner Arbeit..

Für die Durchführung der FTIR-Spektroskopie sowie die Anregungen zur Auswertung der Spektren bedanke ich mich bei Frau Dipl. Chem. Beate Leupolt

Des Weiteren bedanke ich mich bei der Frau Dipl. Chem. Birte Dresler für die zügige und erfolgreiche Durchführung der HF-Versuche.

Ein Großer Dank geht an die Gruppe 630 im IWS, für die freundliche Aufnahme, deren Diskussionen zur Anregungen der Ergebnisse sowie der Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Frau Anett Besze, die sich die Zeit genommen hat meine Arbeit auf Orthografie und Grammatik zu überprüfen.

Der letzte Dank geht an meine Familie, für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner Studienzeit.